

**Polarisierbarkeit und Dipolmoment
photochemisch erzeugter Zwischenprodukte
und ihre Untersuchung
mit Hilfe von DK-Messungen**

von
Clemens Dietrich
aus
Singen a/Htw.

1960

1960 N 70

Polymersorbent und Eigenschaften
photochemisch erzeugter Zinkoxyd-
schichten und ihre
Anwendung zur Licht-
schutzschicht von UV-Strahlung

Die Untersuchung der
Anwendung der photochemisch erzeugten
Zinkoxydschichten zur
Schutzschicht von UV-Strahlung

Chemie-Universität

Leipzig



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546208_0064

**Polarisierbarkeit und Dipolmoment
photochemisch erzeugter Zwischenprodukte
und ihre Untersuchung
mit Hilfe von DK-Messungen**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Clemens Dietrich
aus
Singen a/Htw.

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität
Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 14. 2. 1968

Dekan: Prof. Dr. W. Haupt
Erstberichterstatter: Prof. Dr. W. Jaenicke
Zweitberichterstatter: Prof. Dr. G. Wedler

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1964 bis Dezember 1967 im Institut für Physikalische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Professor Dr. W. Jaenicke für die Themenstellung. Ihm und den Mitarbeitern des Instituts danke ich für viele freundliche und anregende Diskussionen bei der Durchführung der Arbeit.

Den Siemens-Schuckertwerken AG-Erlangen danke ich für die Überlassung eines Ladekondensators.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Bisherige Untersuchungen und Problemstellung	6
2. Anwendung der Debye-Gleichung der Molpolarisation auf photochemische Zwischenzustände	8
3. Abschätzung von ΔE bei der cis-trans-Isoomerisierung von pCl-Benzal-pCl-Anilin	10
4. Quantenmechanische Behandlung der Polarisierbarkeit	13
4.1 Abschätzung der Polarisierbarkeit von π -Elektronen in angeregten Zuständen	18
5. Apparatur und Ausführung der Messung	25
5.1 Meßbrücke	25
5.2 Meßzelle	27
5.3 Aufbau der Blitzlichtapparatur	30
5.4 Sender	32
5.4.1 Stabilisiertes Netzgerät	32
5.4.1.1 Einschub A, Netzteil	32
5.4.1.2 Einschub B, Regelteil	33
5.4.2 Quarzoszillator - 300 kHz mit niedrigem Klirrfaktor	34
5.4.3 Breitbandverstärker und Impedanzwandler für Frequenzen bis zu 300 kHz	34
5.4.4 Anschlußschema der Einschübe A, B, C, D	35
5.5 Verstärker V_2	35
5.6 Oszillograph	35
5.7 Eigenschaften der Meßanordnung	36
6. Berechnung der Kapazitätsänderung eines Zylinderkondensators infolge einer konzentrischen Lichtenanregung seiner Füllsubstanz	36
6.1 Berechnung der Kapazität eines Plattenkondensators bei örtlich veränderlicher DK	36

6.2	Berechnung von $\epsilon(\xi)$ bei Lichtabsorption	37
6.3	Berechnung der relativen Kapazitätsänderung bei Lichtanregung	38
7.	Durchführung der Messung	41
7.1	Meßvorgang	41
7.2	Reinheit der Lösungsmittel	42
7.3	Herstellung der Substanzen	42
7.4	Messung der Quantenenergiebigkeit der verwendeten Blitzlampe	43
8.	Meßergebnisse	44
8.1	Zusammenhang zwischen $\mu^2 - \mu^{02}$ und dem Meßsignal	44
8.2	Sensibilisierte Photolyse von Benzazid in Isopropylalkohol	44
8.3	Cis-trans-Isomerisierung von pCl-Benzal-pCl-Anilin in Cyclohexan	45
8.4	Cis-trans-Isomerisierung von pOH-Benzal-pNH ₂ -Anilin	49
8.4.1	Vergleich der berechneten und gemessenen Dipolmomentänderungen bei pOH-Benzal-pNH ₂ -Anilin	51
8.5	Photochemische Umsetzung von N-Methyl-Diphenylamin (DPMA) in N-Methyl-Carbazol	52
9.	Zusammenfassung	56
10.	Literaturverzeichnis	57

1. Bisherige Untersuchungen und Problemstellung

Photolytisch gestartete chemische Reaktionen besitzen als Anfangszustand immer einen optisch angeregten Zustand. Zur Bestimmung der Dipolmomente und Polarisierbarkeiten angeregter Zustände wurden bisher drei Messverfahren entwickelt. Es sind dies:

- a) Messungen der Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima (Lippert, 1957)
- b) Messungen der elektrischen Fluoreszenzpolarisation (Czekalla, 1960)
- c) Messungen des elektrischen Dichroismus (Liptay, 1965; Labhart, 1961)

a) und b) erlauben die Berechnung von Dipolmomenten angeregter Moleküle, c) liefert das Dipolmoment und die Polarisierbarkeit angeregter Moleküle.

Diese Verfahren erfordern ein Strahlungsgleichgewicht und sind deshalb beschränkt auf die Untersuchung von Singulettzuständen. Sie versagen vor allem bei der Untersuchung von Triplettzuständen oder photochemischen Zwischenprodukten. Die hier vorgeschlagene Untersuchungsmethode wird aber gerade diese Zustände erfassen können, sofern sie mit ihren Zerfallszeiten in das bisher erreichte zeitliche Auflösungsvermögen der Apparatur von 10^{-3} s bis 1 s fallen.

Die Apparatur wurde entwickelt unter dem Gesichtspunkt einer möglichen gleichzeitigen Verfolgung der Dipolmomentänderung während eines photochemischen Prozesses. Die Kenntnis über den Verlauf des Gesamtdipolmomentes der beteiligten Reaktionspartner bei einer chemischen Reaktion erleichtert die Aufklärung der Struktur der eingenommenen Zwischenzustände und damit der Kinetik der Reaktion.

Die bekannten Meßmethoden zur Bestimmung von elektrischen Dipolmomenten benötigen eine für die Zeit der Meßdauer als konstant anzusehende Untersuchungssubstanz. Das gestellte Problem war also gleichbedeutend mit der Frage nach einer nichtstationären Meßmethode wenigstens der relativen elektrischen Dipolmomentänderungen. Es wurde ein Meßverfahren entwickelt, das erlaubt, die DK-Änderungen während photochemischer Reaktionen in nichtwässrigen Lösungsmitteln direkt zu verfolgen. Die Kenntnis über die Änderung der DK ist gleichwertig derjenigen über die Änderung der Molpolarisation. Aus der letzteren erhält man entweder durch Abschätzen der Polarisierbarkeitsanteile oder, wo dies nicht möglich ist, durch eine Messung der Temperaturabhängigkeit der infolge der Kinetik zeitabhängigen DK die gesuchten Dipolmomentänderungen.

Eine weitere Möglichkeit der Ermittlung des elektrischen Dipolmomentes wäre eine Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Mischpolarisation, stößt aber in der hier vorgelegten Meßanordnung auf große Schwierigkeiten, da eine Konzentrationsänderung einer schwer abschätzbaren Quantenausbeuteänderung gleichkäme.

Dielektrische Kurzzeitmessungen wurden bisher nur zur Erforschung der Anfangsschritte bei Polymerisationsreaktionen angewendet (Burrell, 1951). Die bei der Reaktion auftretende Temperaturänderung diente über die Temperaturabhängigkeit der DK als Meßparameter. Die Änderung der DK infolge der Strukturveränderung der Reaktanten konnte dabei nicht ermittelt werden.

2. Anwendung der Debye-Gleichung der Molekularpolarisation auf photochemische Zwischenzustände.

Die Mischpolarisation einer flüssigen Lösung kann in erster Näherung nach Debye dargestellt werden durch die Beziehungen

$$P = \sum_{j=1}^l x_j^o P_j^o = \frac{4\pi}{3} N_a \sum_{j=1}^l x_j^o \left(\alpha_j^o + \frac{\mu_j^o{}^2}{3kT} \right) \quad (1)$$

$$P = \frac{\epsilon^o - 1}{\epsilon^o + 2} \frac{\sum_{j=1}^l x_j^o M_j^o}{\rho^o} = \frac{4\pi}{3} N_a \sum_{j=1}^l x_j^o \left(\alpha_j^o + \frac{\mu_j^o{}^2}{3kT} \right) \quad (1')$$

wobei x_j^o , P_j^o , M_j^o , α_j^o , μ_j^o Molenbruch, Polarisation, Molekulargewicht, Polarisierbarkeit und Dipolmoment der Komponente j im Grundzustand darstellen. Die Zahl der Komponenten im Grundzustand sei l . Desweiteren bedeuten:

n_j Zahl der Moleküle der Komponente j im cm^3

N_a Avogadrozahl

ϵ DK der Lösung

Fällt Licht in die Lösung ein, so werden die einzelnen Komponenten entsprechend ihrer Quantenausbeute in einen angeregten Zustand überführt, der weiter in einen metastabilen Zwischenzustand übergehen kann.

Man erhält an Stelle der Gleichung (1')

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{\sum_{j=1}^l x_j M_j}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_a \sum_{j=1}^l x_j \left(\alpha_j + \frac{\mu_j^2}{3kT} \right) \quad (2)$$

Setzt man $\rho = a_1 \rho^o$ und bildet die Differenz von Gleichung (2) und (1'), so erhält man für die Änderung der Gesamtpolarisation:

$$\Delta P = \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{a_1 \sum_{j=1}^1 n_j} - \frac{\varepsilon^0 - 1}{\varepsilon^0 + 2} \frac{1}{\sum_{j=1}^0 n_j^0} \right) \frac{\sum_{j=1}^1 n_j M_j}{\varrho^0}$$

$$= \frac{4\pi}{3} N_a \sum_{j=1}^1 x_j (\alpha_j + \frac{\mu_j^2}{3kT}) - \sum_{j=1}^0 x_j^0 (\alpha_j^0 + \frac{\mu_j^{02}}{3kT}) \quad (3)$$

Für intramolekulare photochemische Umsetzungen, auf die wir uns beschränken wollen, gilt in guter Näherung, da $l=l^0$

$$\sum_{j=1}^1 n_j = \sum_{j=1}^0 n_j^0, \text{ woraus folgt } \sum_{j=1}^0 x_j^0 M_j^0 = \sum_{j=1}^1 x_j M_j$$

Gleichung (2) vereinfacht sich somit zu

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{\sum_{j=1}^1 x_j M_j}{a_1 \varrho^0} = \frac{4\pi}{3} N_a \sum_{j=1}^0 (x_j^0 - \Delta x_j) (\alpha_j^0 + \frac{\mu_j^{02}}{3kT})$$

$$+ \Delta x_j (\alpha_j + \frac{\mu_j^2}{3kT}) \quad (2')$$

ebenso Gleichung (3) zu

$$\Delta P = \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{a_1} - \frac{\varepsilon^0 - 1}{\varepsilon^0 + 2} \right) \frac{\sum_{j=1}^1 x_j M_j}{\varrho^0}$$

$$= \frac{4\pi}{3} N_a \sum_{j=1}^1 \Delta x_j (\alpha_j - \alpha_j^0 + \frac{\mu_j^2 - \mu_j^{02}}{3kT}) \quad (3')$$

Unter der Annahme, daß $|1 - a_1| \ll 1$ und Glieder der Form $\varepsilon^0 \varepsilon$ durch ε^{02} ersetzt werden dürfen, (dies ist vernünftig, da stets $\varepsilon > 1$ und $|\varepsilon^0 - \varepsilon| \ll 1$) ergibt die Auflösung der

Gleichung (3') nach $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon^0$

$$\Delta\epsilon = \frac{4\pi N a_1 (\epsilon^0 + 2)^2}{9 \sum_{j=1}^3 x_j M_j} \sum_{j=1}^3 \Delta x_j \left((\alpha_j - \alpha_j^0) + \frac{\mu_j^2 - \mu_j^{02}}{3kT} \right) \frac{(\epsilon^{02} - \epsilon^0 - 2)(1 - a_2)}{3} \quad (4)$$

a_1 und Δx_j erhält man aus gesondert ausgeführten Dichte- und Quantenausbeutemessungen. In Gleichung (4) gehen α und μ als Unbekannte ein. Will man μ bestimmen, so muß man α durch weitere Messungen getrennt ermitteln. Da die Messung von α aus den unter c) genannten elektro-optischen Messungen bisher nur für unpolare Stoffe möglich ist, ist man in den meisten Fällen auf Abschätzungen angewiesen. Ist eine Abschätzung nicht möglich, so kann μ_{A2} auch durch die graphische Darstellung von $\Delta\epsilon(t=0) = A_1 + \frac{A_2}{T}$ gegen $\frac{1}{T}$ gewonnen werden. $\Delta\epsilon$ zur Zeit $t=0$ findet man durch graphische Extrapolation der Relaxationsspektren.

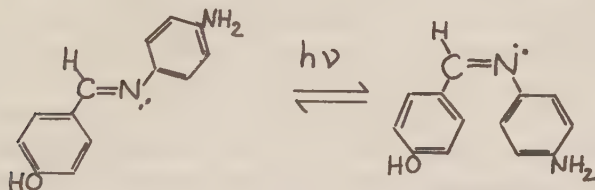
3. Abschätzung von $\Delta\epsilon$ bei der cis-trans-Isomerisierung von p-Cl-Benzal-p-Cl-Anilin.

Als Testsubstanzen für die Apparatur wurden Lösungen von substituierten Benzalanilinen gewählt. Diese lassen sich bei Bestrahlen mit UV-Licht aus der trans- in die cis-Form überführen. Bei Dunkelheit verwandeln sie sich mit einer spezifischen Relaxationszeit wieder in die trans-Form zurück. Als besonders geeignet erschien das p-Cl-Benzal-p-Cl-Anilin. Untersuchungen über das elektrische Dipolmoment an substituierten Benzalanilinen von F. Feichtmayer und F. Würstlin (1960) ergaben für das elektrische Dipolmoment von trans-p-Cl-Benzal-p-Cl-Anilin einen Wert von $\mu^0 = 1,57$ D.

Gleichzeitig konnten sie das Fehlen von Mesomerieeffekten bei dieser Substanz nachweisen. Mit den in dieser Arbeit angegebenen Gruppenmomenten ist es möglich, das elektrische Dipolmoment der cis-Form vektoriell zu $\mu_{\text{cis}} = 3,4 \text{ D}$ zu bestimmen. Außerdem hatte K.v.Auwers (1932) das verwandte, aber in der cis-Form isolierbare, Azoxybenzol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-C}_6\text{H}_5$) spektrochemisch untersucht. Er erhielt für die cis-trans-Isomerisierung von Azoxybenzol eine Dichte- und Polarisierbarkeitsänderung von $\Delta\alpha = 8 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ und $\frac{\Delta\alpha}{\rho} = 1 \cdot 10^{-3}$ bei einer 0,5mol Lösung.

Mit diesen Werten kann man eine zu erwartende DK-Änderung bei der cis-trans-Isomerisierung von p-Cl-Benzal-p-Cl-Anilin quantitativ abschätzen.

Die Reaktionsgleichung der cis-trans-Isomerisierung lautet:



Diese Isomerisierung ist mit einer Änderung der DK verbunden, welche sich nach Gleichung (4) berechnen läßt.

$$\Delta\epsilon = \frac{4\pi N_a a_1 (\epsilon + 2)^2 \rho}{9 \sum x_j M_j} \Delta x_{\text{trans}} \left[(\alpha_{\text{cis}} - \alpha_{\text{trans}}) + \frac{\mu_{\text{cis}}^2 - \mu_{\text{trans}}^2}{3kT} - \frac{(\epsilon^2 - \epsilon - 2)(1 - a)}{3} \right] \quad (4')$$

Der oben angegebene Wert für $\Delta\alpha$ entspricht bei Zimmertemperatur einer elektrischen Dipolmomentänderung während

einer cis-trans-Isomerisierung des p-Cl-Benzal-p-Cl-Anilins von 0,01 D. Die Dichteänderung beträgt dementsprechend bei einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l

$$\frac{\Delta \varphi}{\varphi} = 5 \cdot 10^{-7}.$$

Beide Einflüsse ($\Delta \alpha$ und $\Delta \varphi$) sind also unter diesen Versuchsbedingungen vernachlässigbar. Vernachlässigen wir noch bei dem Ausdruck $\sum x_j M_j$ den Anteil des gelösten Stoffes gegenüber dem Lösungsmittel, so erhalten wir:

$$\Delta \epsilon = \frac{4\pi N_a (\epsilon + 2)^2 \varphi_{LM}}{9M_{LM}} \frac{c_{cis}}{c_{LM}} \frac{\mu_{cis}^2 - \mu_{trans}^2}{3kT} \quad (5)$$

Mit den folgenden Werten

$$N_a = 6,02 \cdot 10^{23}$$

$$\varphi_{LM} = \varphi_{\text{Cyclohexan}} = 0,78 \text{ g/cm}^3$$

$$M_{LM} = 84$$

$$\mu_{cis}^2 = 11,6 \text{ D}^2$$

$$\mu_{trans}^2 = 2,5 \text{ D}^2$$

$$\epsilon_{LM} = 2$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-16}$$

$$T = 300^\circ \text{K}$$

$$c_{LM} = 9,3 \text{ mol/l}$$

erhält man

$$\Delta \epsilon = 0,98 \text{ l/mol } c_{cis}$$

Bei einer nichthomogenen Anregung muß Gleichung (5) durch eine der Zellgeometrie angepaßte Beziehung ersetzt werden. Nimmt man eine Quantenausbeute von $\varphi = 0,1$ für die cis-trans-Isomerisierung an, so folgt aus dieser Abschätzung, daß eine zur Verfolgung der DK-Änderung dieser Reaktion entworfene Meßapparatur eine kapazitive Nachweisempfindlichkeit von $\frac{\Delta C}{C} \leq 0,1$ $c_{cis} = 5 \cdot 10^{-5}$ besitzen muß.

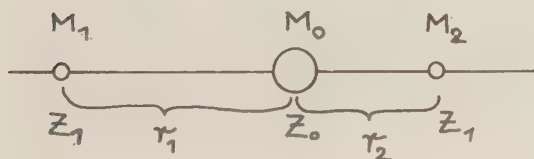
4. Quantenmechanische Behandlung der Polarisierbarkeit

Aus der Tatsache, daß $\Delta\epsilon$ sowohl mit $\Delta\alpha$ als auch mit $\Delta\mu$ verknüpft ist, folgt, daß weder $\Delta\alpha$ noch $\Delta\mu$ in einem Meßschritt bestimmt werden können. Aus den weiter oben erläuterten Gründen ist es deshalb oft wünschenswert, eine Abschätzung über $\Delta\alpha$ zu besitzen.

Die Polarisierbarkeit α ist definiert durch

$$\vec{p} = \alpha \vec{F} \quad (6)$$

$\vec{p}$ ist das, durch die am Ort wirksame Feldstärke $\vec{F}$ induzierte elektrische Moment. Diese Beziehung ist als gültig anzusehen, solange $\vec{F}$ klein ist gegen die innermolekularen Kräfte. Die Größe α wurde zuerst von Heisenberg und Born (1924) als Maß für die Ionendeformation mit der Quantentheorie der Atome in Verbindung gebracht. In einer weiteren Arbeit wendete Heisenberg (1924) die Ionendeformierbarkeit an zur klassischen Behandlung des Stabilitätsproblems von linearen dreiatomigen Molekülen. Kornfeld (1924) benutzte diese Größe zur Berechnung der Eigenschwingungen des CO_3^{--} Ions. Als Energieansatz wird in diesen Arbeiten die Coulombenergie eines fiktiven Ionengerüsts, die Deformationsenergie der Ionen, die Wechselwirkungsenergie der induzierten, elektrischen Momente mit den Ionenladungen und eine allgemeine Abstoßungsenergie zwischen den Teilchen angenommen. Das Modell sei am Beispiel des linearen CO_2 -Moleküls erklärt (siehe Heisenberg, Born 1924).



Z_i sind die Ionenladungen mit der Nebenbedingung $Z_0 + 2Z_1 = 0$. Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß nur das Ion M_0 merklich deformierbar sei. Bezeichnen wir mit $\vec{p}$ das von M_1 und M_2 am Ort M_0 erzeugte elektrische Moment von M_0 , so wird die gesamte Energie der Molekel zu

$$\begin{aligned}
 E_{\text{ges}} = & \underbrace{Z_0 Z_1 e^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{Z_1^2 e^2}{r_1 + r_2}}_{\text{Coulombenergie}} + \underbrace{be^2 \left(\frac{1}{r_1^n} + \frac{1}{r_2^n} \right)}_{\text{allg. Abstoßungsenergie}} \\
 & + \underbrace{peZ_1 \left(\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right) + \frac{p^2}{2\alpha}}_{\text{allg. Polarisierbarkeitsenergie}}
 \end{aligned}$$

Matossi(1927) berechnete α aus dem elektrischen Dipolmoment. Er vermied dadurch zwar den Einfluß des speziellen Energieansatzes, behielt aber dafür die Ungenauigkeit im induzierten Moment. Er ging dabei ähnlich wie Heisenberg von einer ionogenen Grenzstruktur aus, die er dann durch die gegenseitige Polarisierung der das Molekül bildenden Atome korrigierte. In einer späteren Arbeit (1953) erweiterte Matossi das klassische Modell molekularer Dipole und Polarisierbarkeiten durch Einführung von Abschirmungsfaktoren (1952, Møller) für die Felder der induzierten elektrischen Dipole. London(1937) behandelte allgemein die Dispersionskräfte zwischen Molekülen auf der Basis der Polarisierbarkeiten der einzelnen Molekeln. Als Nahwirkungskräfte führen die Dispersionskräfte zum Konzept der Additivität der Atompolarisierbarkeiten in Molekülen (analog der Additivität von Gruppenmomenten zum Gesamtmolekülmoment).

Diese Vorstellung scheiterte bei der Anwendung auf konjugierte Moleküle und K.G. Denbigh(1940) ersetzte deshalb die Atompolarisierbarkeiten durch die Bindungspolarisierbarkeiten, aus denen sich wiederum durch Addition die Molekülpolarisierbarkeit berechnen ließ. Damit ließ sich auch der einfache, klassische Zusammenhang zwischen der Polarisierbarkeit und dem elektrischen Dipolmoment eines Moleküls nicht mehr länger verfolgen. Die Polarisierbarkeit eines Moleküls ist nun nicht mehr so sehr eine Größe, die jedes Atom anteilmäßig in das Molekül mit hineinbringt, sondern mehr eine Größe, die durch die Bildung eines Moleküls erst erzeugt wird. Dementsprechend gewinnt die Berechnung der Polarisierbarkeit einzelner Elektronensysteme mehr an Bedeutung. Unter Elektronensystemen werden Elektronenarten in Molekülen verstanden, die bei der quantenmechanischen Behandlung in erster Näherung als separierbare Systeme aufgefasst werden, z.B. π -Elektronen, σ -Elektronen. So berechnete P.L. Davies(1952) zum erstenmal nach der einfachen MO-Theorie die Polarisierbarkeit der π -Elektronen von konjugierten Molekülen am Beispiel der konjugierten, aliphatischen Kohlenwasserstoffketten. Coulson(1957) erweiterte diese Theorie auf kondensierte, aromatische Moleküle. Aroney(1965) brachte eine Berechnung von nichtbindenden Elektronenpaaren.

Die steile Entwicklung, die die quantenmechanische Störungsrechnung in jüngster Zeit genommen hat, ließ besonders viele Anwendungen derselben auf die Polarisierbarkeiten entstehen (Kolker, 1965; Cohen, 1966; Boyle, 1966). Daneben gibt es Versuche, durch neue Potentialansätze wie das δ -Funktion-Modell (Lippincott, 1966), die langwierigen und selbst für schnelle Elektronenrechner zu großen Programmierungsaufgaben, die bei der Störungsrechnung auftreten, zu umgehen.

Wie oben erwähnt, läßt der Übergang von Atompolarisierbarkeiten auf Bindungspolarisierbarkeiten die qualitative Verknüpfung von Polarität und Polarisierbarkeit eines Molekels in bisheriger Weise nicht mehr zu. An ihre Stelle tritt der Zusammenhang zwischen der Polarisierbarkeit des Grundzustandes eines Elektronensystems mit seinen angeregten Zuständen. Dies wird verständlicher, wenn wir den quantenmechanischen Ausdruck für die Polarisierbarkeit

$$\alpha_{xx}^j = -2 \sum_{i \neq j} \frac{e^2 |X_{ji}|^2}{E_j - E_i} \quad (7)$$

betrachten.

Die Gleichung (7) stellt die Polarisierbarkeit in Richtung einer der drei Hauptachsen im Zustand Ψ_j dar, mit $M_{ij} = e |X_{ij}| = e \int \Psi_i X \Psi_j d\tau$ als Übergangsmoment zwischen den beiden Zuständen Ψ_i und Ψ_j und den Energieeigenwerten E_i und E_j . h ist das Planck'sche Wirkungsquantum.

Nach Gleichung (7) trägt ein Übergang umso mehr zur Polarisierbarkeit bei, je enger die Energieniveaus beieinander liegen und je größer sein Übergangsmoment ist. Soll j den Grundzustand andeuten, so kann α^j als Maß für die Fähigkeit des betreffenden Moleküls betrachtet werden, mit seinen angeregten Zuständen zu hybridisieren.

Im folgenden wird eine kurze Ableitung der Gleichung (7) gegeben.

Sucht man einen Erwartungswert W einer Observablen in einem System, welches durch H, E, Ψ charakterisiert ist, so erhält man ihn durch die Bildung von

$$\langle W \rangle = \langle \Psi, W \Psi \rangle = \int \Psi W \Psi d\tau \quad (8)$$

Diesen Erwartungswert kann man formal aus einer fiktiven Hamiltonfunktion

$$\mathcal{H} = H + \lambda W \quad (9)$$

mit den Eigenwerten $\epsilon(\lambda)$, wobei $\epsilon(0) = E$, herleiten.

Denn, da $W = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda}$, gilt nach dem Hellman-Feynman-Theorem

$$\langle W \rangle = \langle \psi, \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} \psi \rangle = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} \quad (10)$$

so kann also $\langle W \rangle$ aufgefaßt werden als Störungsenergie-term 1. Ordnung gemäß der Entwicklung

$$\epsilon = E + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (11)$$

$E^{(1)}$ entspräche zum Beispiel dem elektrischen Dipolmoment, wenn man unter λ das von außen angelegte elektrische Feld versteht; denn die Energie eines Dipols im elektrischen Feld ist

$$E_{\text{Dipol}} = \vec{\mu} \vec{F} \quad (12)$$

Die Polarisierungsenergie eines Molekels beträgt

$$E_{\text{Pol.}} = -\frac{1}{2} \alpha F^2, \quad (13)$$

wobei $\vec{F}$ wieder das äußere elektrische Feld und α die Polarisierbarkeit darstellen. Nach der Reihenentwicklung (11) mit $\lambda = F$ erhalten wir mit Gleichung (13)

$$\left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial F^2} \right)_{F=0} = -\alpha = 2E^{(2)} \quad (14)$$

$E^{(2)}$ ist der quantenmechanische Störungsterm 2. Ordnung in der Energie bezogen auf den Störoperator $W = er$.

Wir können also den Ausdruck für α direkt aus der Störungsrechnung übernehmen und erhalten

$$\alpha^j = -2 \sum_{i \neq j}' \frac{\langle \psi_i^0, er \psi_j^0 \rangle \langle \psi_j^0, er \psi_i^0 \rangle}{E_j - E_i}. \quad (15)$$

Setzen wir für r die x -Koordinate eines kartesischen Koordinatensystems, so erhalten wir in Übereinstimmung mit Gleichung (7)

$$\alpha_{xx}^j = -2 \sum_{i \neq j} \frac{|M_{ji,x}|^2}{E_j - E_i} = -2 \sum_{i \neq j} \frac{x_{ji}^2}{E_j - E_i} \quad (16)$$

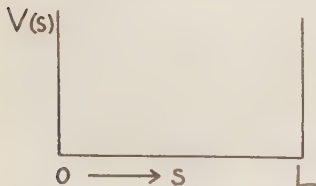
Dabei bedeuten ψ_j^0 und E_j die Eigenfunktionen und Eigenwerte des ungestörten Operators H .

Der Strich am Summenzeichen sagt aus, daß über alle i summiert werden soll mit Ausnahme von $i = j$.

4.1 Abschätzung der Polarisierbarkeit von π -Elektronen in angeregten Zuständen (am Beispiel der langkettigen, konjugierten aliphatischen Kohlenwasserstoffe)

Da in der vorliegenden Arbeit unter anderem Triplettzustände von π -Elektronensystemen untersucht werden, und Polarisierbarkeiten von größeren π -Elektronensystemen die σ -Elektronenterme weit übertreffen, wird im folgenden eine einfache Abschätzung über die Polarisierbarkeitsänderungen von langkettigen konjugierten Molekülen bei π -Elektronenanregung gegeben.

Dabei folgen wir im besonderen der Arbeit von H.C. Bolton(1954) über die Berechnung der Polarisierbarkeit der π -Elektronen langer, konjugierter Kohlenwasserstoffketten im Grundzustand mittels des Modells des freien π -Elektronengases nach Kuhn(1949). Diese Berechnungen, die besonders von Labhart(1961, 1963) verfeinert wurden, gehen aus von der aus der quantenmechanischen Störungsrechnung erhaltenen Gleichung (7).



Die zur Berechnung der Übergangsmomente notwendigen Eigenfunktionen erhält man aus der Schrödingergleichung für das eindimensionale Kastenmodell. Für dieses Modell werden folgende Annahmen gemacht:

- a) Das π -Elektronensystem ist völlig separierbar vom σ -Elektronensystem
- b) Keine Wechselwirkungskräfte zwischen den π -Elektronen
- c) Nur Ein-Elektronenanregung
- d) Das Potential $V(s)$ sei innerhalb des Potentialtopfes der Länge L konstant und gleich Null, außerhalb gleich unendlich.

Diese Annahmen führen zur folgenden Wellengleichung für das π -Elektronensystem:

$$\frac{d^2\psi}{ds^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}e(E - V(s))\psi = 0 \quad (17)$$

$$V(s) = 0 \quad (0 \leq s \leq L)$$

$$V(s) = \infty \quad (s < 0 \text{ oder } s > L)$$

s ist der Abstand vom einen Ende des Potentialtopfes aus gemessen. Die Lösungen der Gleichung (17) lauten

$$\psi_i = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \pi i \frac{s}{L} \quad (0 \leq s \leq L) \quad (18)$$

und die entsprechenden Energieeigenwerte

$$E_i = \frac{h^2 i^2}{8m_e L^2} \quad (19)$$

Wählen wir nach Bolton als Länge des linearen, eindimensionalen Potentialtopfes $L = (2m + 1)b$ mit $2m$ als der Anzahl der π -Elektronen und $b = \frac{R}{2} \cos 30^\circ$, worin R den mittleren C-C Abstand von 1,4 Å darstellt, so erhalten wir für Gleichung (19)

$$E_i = \frac{h^2 i^2}{8m_e (2m + 1)^2 b^2} \quad (20)$$

Der Grundzustand des Moleküls wird erhalten, indem man die untersten m Energieniveaus paarweise mit Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt.

Das Matrixelement des Übergangsmomentes eines π -Elektrons lautet:

$$e \int_{s=0}^L \Psi_i z \Psi_j ds = e \langle i | z | j \rangle, \quad (21)$$

wobei $z = s - \frac{L}{2}$ vom Ladungsschwerpunkt, der Mitte des Potentialtopfes, aus gemessen wird.

Einsetzen der Funktionen Ψ_i, Ψ_j nach Gleichung (18) in Gleichung (21) ergibt

$$\langle i | z | j \rangle = \frac{2}{L} \int_0^L \left(s - \frac{L}{2}\right) \sin \frac{i\pi s}{L} \sin \frac{j\pi s}{L} ds \quad (22)$$

und damit

$$\langle i | z | j \rangle = \begin{cases} 0 & (i + j = 2n) \\ -\frac{8Li \cdot j}{\pi^2(i^2 - j^2)} & (i + j = 2n + 1) \end{cases} \quad (23)$$

Gleichung (23) drückt die Symmetrieforderungen des Übergangsmomentes aus. Da Ψ_i entweder symmetrisch oder antisymmetrisch zum Ladungsmittelpunkt $z = 0$ ist, z selbst aber eine antisymmetrische Funktion darstellt, ist das Übergangsmoment ($e \int \Psi_i z \Psi_j dz$) nur dann nicht gleich Null, wenn Ψ_i und Ψ_j verschiedene Symmetrie besitzen.

Es zeigt sich nun, daß die Werte der Übergangsmomente vom Grundzustand Ψ_m aus zu den Zuständen $\Psi_{m+1}, \Psi_{m+3} \dots$ schnell kleiner werden, sodaß $\langle \Psi_m | z | \Psi_{m+3} \rangle$ schon nur noch wenige Prozent des Betrages von $\langle \Psi_m | z | \Psi_{m+1} \rangle$ ausmacht. Es genügt also, zur Berechnung von α in erster Näherung nur den ersten Übergang $\Psi_m \rightarrow \Psi_{m+1}$ zu berücksichtigen.

Man erhält damit für α im Grundzustand

$$\alpha_{g,s} = 2e^2 \frac{|\langle \Psi_m | z | \Psi_{m+1} \rangle|^2}{E_{m+1} - E_m} \quad (24)$$

Der Index s deutet an, daß nur die s -Komponente von α betrachtet wird.

Einsetzen der Gleichungen (23) und (20) und $L = (2m+1)b$ in Gleichung (24) ergibt

$$\alpha_{g,s} = \frac{2^9 b^4}{\pi^6 a_0} \frac{m^2 (m+1)^2}{(2m+1)^2} \quad (25)$$

mit a_0 als dem Bohr'schen Radius.

Zahlenwerte für $\alpha_{g,s}$ sind in Tabelle 1 angegeben.

Um eine grobe Einteilung der Anregungen, die uns in π -Elektronensystemen entgegentreten, angeben zu können, skizzieren wir die möglichen Übergänge in einem Term-schema. Dabei sollen nur $\pi \leftarrow \pi^*$ und $\pi \leftarrow n$ Übergänge betrachtet werden, wobei wir die Anteile an der Gesamtpolarisierbarkeit von n - oder σ -Elektronen gegenüber den Anteilen von π -Elektronen vernachlässigen.

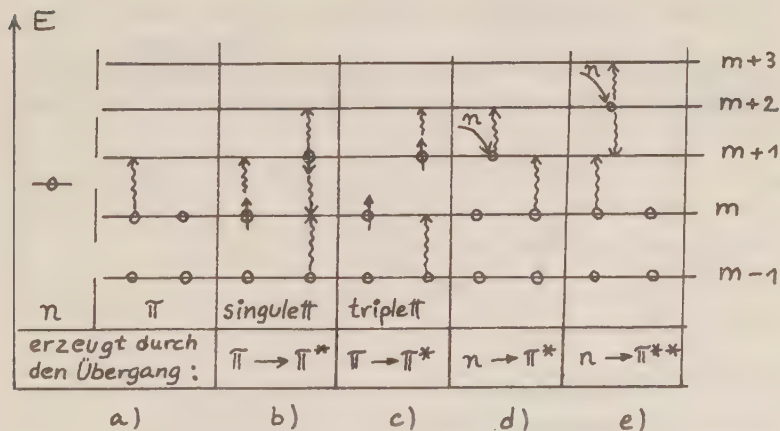


Abb. 1.

a) stellt den Grundzustand eines konjugierten, aliphatischen Kettenmoleküls dar mit gerader Anzahl von $2m$ π -Elektronen, wobei ein mögliches n -Elektron durch eine gestrichelte Linie getrennt in einem nicht näher erläuterten Termniveau sich aufhalten soll, und zwar so, daß ein Übergang $n \rightarrow \pi$ prinzipiell möglich ist.

Fassen wir auch noch π -Elektronensysteme mit ungerader Anzahl von $2m-1$ π -Elektronen ins Auge (z.B. Ionen, Radikale), so können wir unser Termschema erweitern zu:

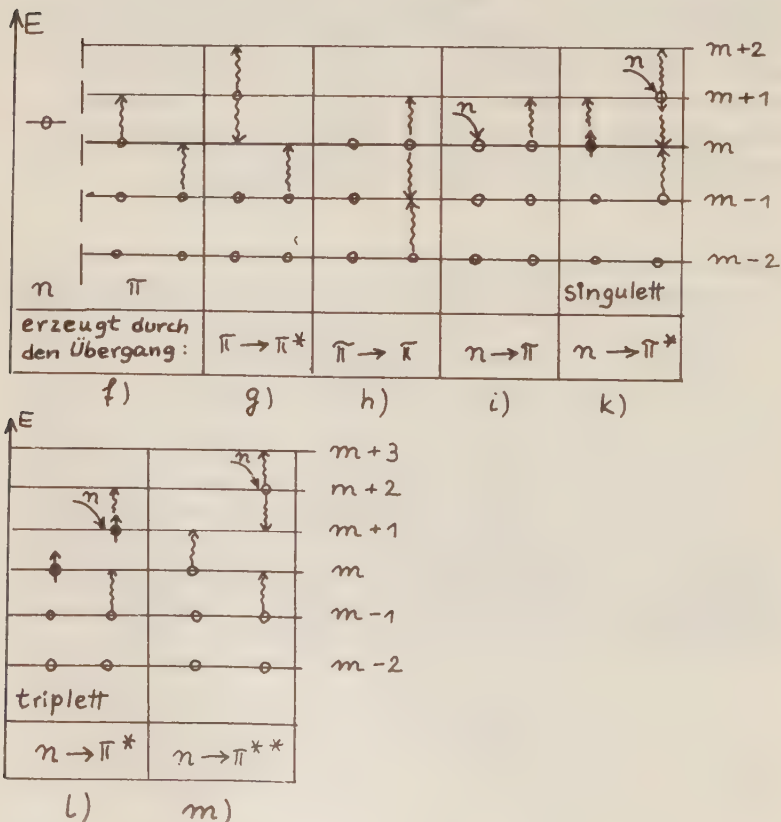


Abb. 2

Aus dem Termschema erkennt man, daß man, um dieselbe Näherung wie im Grundzustand zu erreichen, bei der Berechnung der Polarisierbarkeit in angeregten Zuständen mehrere Übergänge zwischen benachbarten Niveaus berücksichtigen muß.

So erhalten wir z.B. für den $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang nach Schema b) oder c)

$$\alpha_{a,s} = \frac{2^9(2m+1)^4 b^4}{\pi^6 a_0} \left(\frac{(m-1)^2 m^2}{(2m-1)^5} + \frac{(m+1)^2 (m+2)^2}{(2m+3)^5} \right) \quad (26)$$

Index a bezieht sich auf den Anregungszustand.

Die Polarisierbarkeitsänderung $\Delta\alpha$ erhalten wir aus der Differenz $\alpha_{a,s} - \alpha_{g,s}$ zu

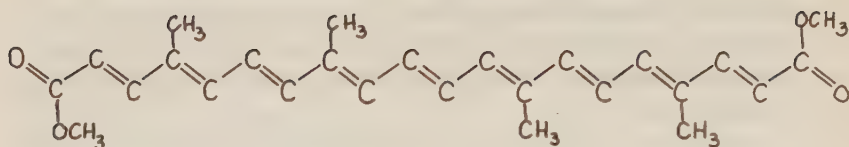
$$\Delta\alpha = \frac{2^9(2m+1)^4 b^4}{\pi^6 a_0} \left(\frac{(m-1)^2 m^2}{(2m-1)^5} + \frac{(m+1)^2 (m+2)^2}{(2m+3)^5} - \frac{m^2 (m+1)^2}{(2m+1)^5} \right) \quad (27)$$

Zahlenwerte für $\alpha_{g,s}$, $\alpha_{a,s}$ und $\Delta\alpha$ für den $\pi \leftarrow \pi^*$ Übergang sind in Tabelle 1 für $m = 3, 4, 5, 9, 11$, angegeben.

2 m	$\alpha_{g,s}$	$\alpha_{a,s}$	$\Delta\alpha$	$\Delta\alpha_{\text{exp.}}$
6	42	93	51	
8	93	197	104	
10	172	358	186	
18	905	1840	935	460
22	1600	3270	1670	930

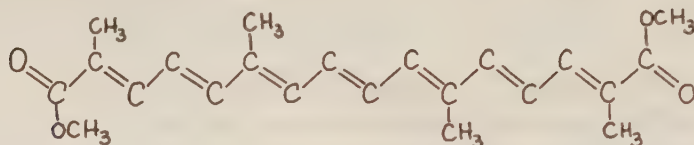
Tab. 1 Ergebnisse der nach den Gleichungen (25), (26), (27) berechneten Polarisierbarkeiten. α ist in 10^{-24} cm^3 gemessen.

Unter der Spalte $\Delta\alpha_{\text{exp.}}$ sind die von Labhart(1963) durch Messung des elektrischen Dichroismus ermittelten Werte für den $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang bei



Bixindimethylester: $2m = 22$

und



Crocetindimethylester: $2m = 18$

aufgeführt. Die Übereinstimmung der experimentellen mit den theoretischen Werten ist bei der Grobheit des verwendeten Modells als gut zu bezeichnen.

Ordnen wir die Übergänge nach der Größe der Polarisierbarkeitsänderung und beachten wir, daß, wenn der Polarisierbarkeitsanteil des Übergangs $m \rightarrow m+1$ durch

$\alpha_m^{m+1} = (m+1|\alpha|m)$ ausgedrückt wird, und dementsprechend

$\alpha_{m+1}^m = (m|\alpha|m+1)$ den umgekehrten Vorgang darstellt, die Beziehung gilt

$$(m+1|\alpha|m) = - (m|\alpha|m+1), \quad (28)$$

so erhalten wir eine Klassifizierung folgender Art:

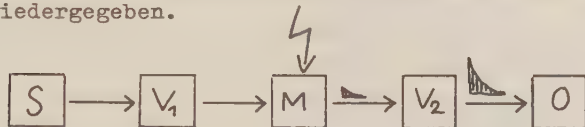
$\Delta\alpha < 0$	g , h , i
$\Delta\alpha \approx 0$	e , k , l , m
$\Delta\alpha > 0$	b , c , d

Wenn auch die weitaus häufigsten Übergänge von der Art b,c,d sind, so ist es doch bemerkenswert, daß bei Anregung die Polarisierbarkeit unter Umständen abnehmen kann.

Es sei noch einmal daraufhingewiesen, daß bei diesen Berechnungen nur π -Elektronen berücksichtigt wurden. So wurde auch das n-Elektron im Grundzustand vernachlässigt und nur als angeregtes π -Elektron mit berücksichtigt.

5. Apparatur und Ausführung der Messung

Das Meßprinzip wird durch folgendes Blockschaltbild wiedergegeben.



Die von einem Sender S kommende und durch einen Schmalbandverstärker V_1 verstärkte Meßfrequenz speist eine Impedanzmeßbrücke M. Ein durch ein Blitzlicht in der Meßzelle erzeugtes Brückensignal wird in V_2 nachverstärkt und durch einen Oszillographen O aufgezeichnet.

5.1 Meßbrücke

Die Meßzelle MZ und Vergleichszelle VZ bilden jeweils einen kapazitiven Brückenweig. Sie werden durch einen Widerstand überbrückt, der klein gegen den Kriechwiderstand und groß gegen die Impedanz der Zellen ist, um einen Ohm'schen Brückenabgleich zu ermöglichen.

Der zweite Brückenweig wird durch zwei niederohmige Widerstände gebildet, denen wahlweise durch den Schalter S_1 ein abstimmbares RC-Glied parallel geschaltet wird. Der Schalter S_2 gestattet, die Erholungszeit (Zeitkonstante) der Brücke nach einer elektrischen Störung dem Meßproblem anzupassen.

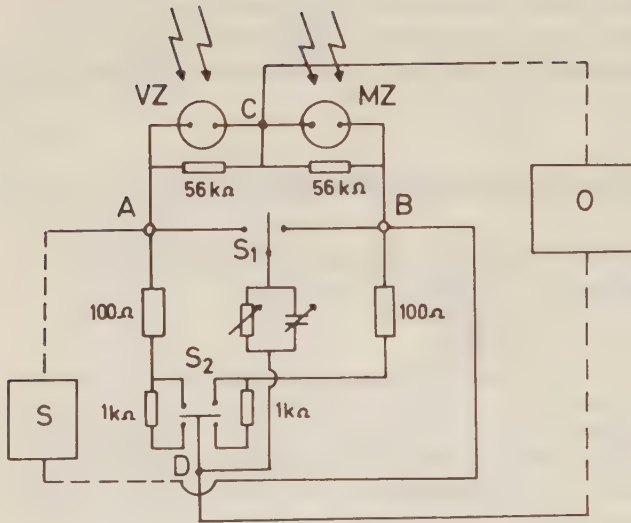


Abb. 3 Meßbrücke

Die Abschirmung der Meßbrücke ist dem Handbook of Electronic Measurements Vol I.(1960) entnommen.

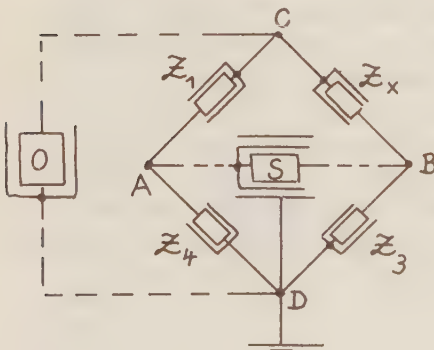


Abb. 4

Die Brückenpunkte A, B, C, D sind auf die vorausgehende Abbildung bezogen. Die Größen Z_i stellen die Brückenimpedanzen dar.

Abb. 4 Abschirmung der Meßbrücke

In Abb. 4 stellt S wieder den Sender und O den Oszillographen dar. Die Empfindlichkeit der Meßbrücke ist für den Fall $\mathcal{Z}_3 = \mathcal{Z}_4$ gegeben durch

$$\frac{\Delta U}{U} = \frac{1}{2} \frac{|\Delta \mathcal{Z}_x|}{\mathcal{Z}_x} \quad (29)$$

5.2 Meßzelle

Die Meßzelle ist ein temperierbarer Zylinderkondensator. (Abb. 5 und 6) Der äußere Zylinder ist aus Messing. Den Gegenpol bildet ein Quarzzylinder, der mit einem Feinsilbernetz (Drahtstärke 0,06 mm, Maschenzahl $1024/\text{cm}^2$) überzogen ist.

Inhalt der Meßzelle: 10 ml, Zylinderabstand 0,7 mm, Höhe 90 mm.

Die Zelle umgibt ein Thermostatiermantel, der von der Thermostatierflüssigkeit durchflossen wird.

Die Vergleichszelle ist eine zweite Meßzelle, in die chemisch inerte Substanz von gleicher optischer Dichte eingefüllt wird.

Das Erregerblitzlicht wird aus einer in die Längsachse der übereinander angeordneten Zylinderkondensatoren montierten Blitzröhre gesendet.

Durch diese Anordnung wird ein optimaler Abgleich der durch das Blitzlicht hervorgerufenen Störung erreicht. Diese ist auf die Strahlungsabsorption in der Flüssigkeit und an der Metalloberfläche und die mit ihr verbundene Temperaturerhöhung zurückzuführen. Der Abgleich ist entscheidend für die Durchführung des Versuches, da dieser Störeffekt um einen Faktor 10^5 über dem zu messenden photochemischen Effekt liegt.

Zur Untersuchung von Lösungen unter Luftausschluß wird die Lösung durch nachgereinigten Stickstoff von einem Vorratsgefäß in die evakuierte Zelle hochgedrückt.

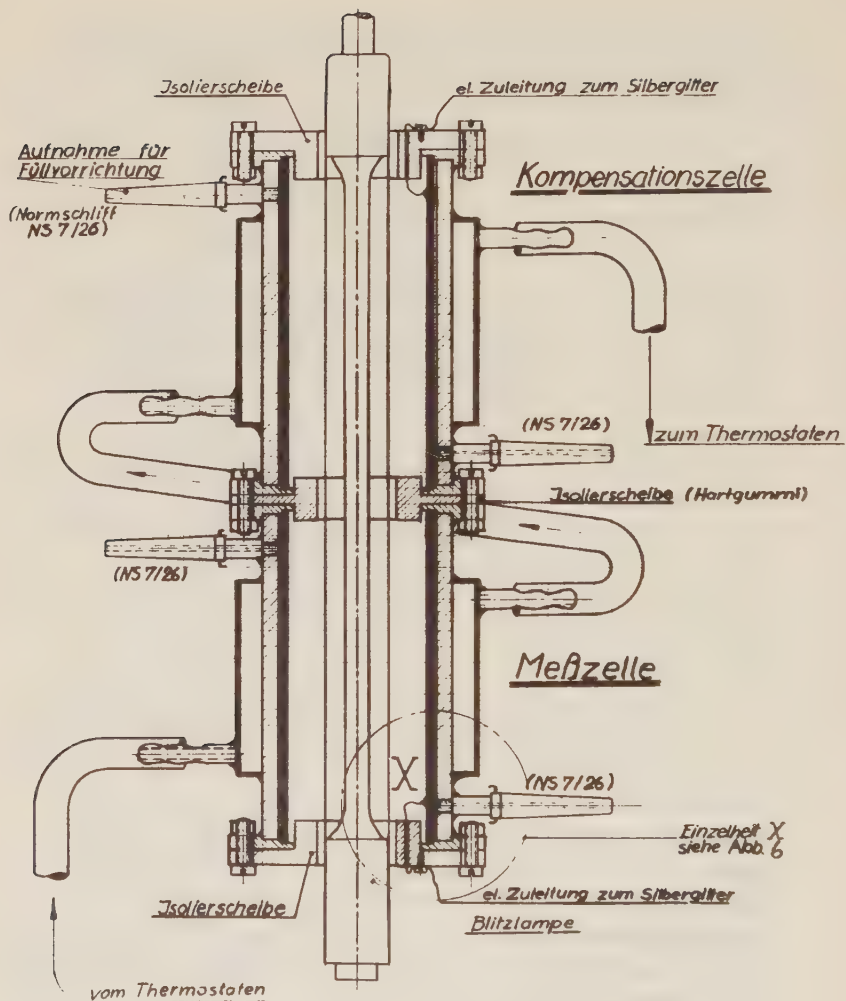
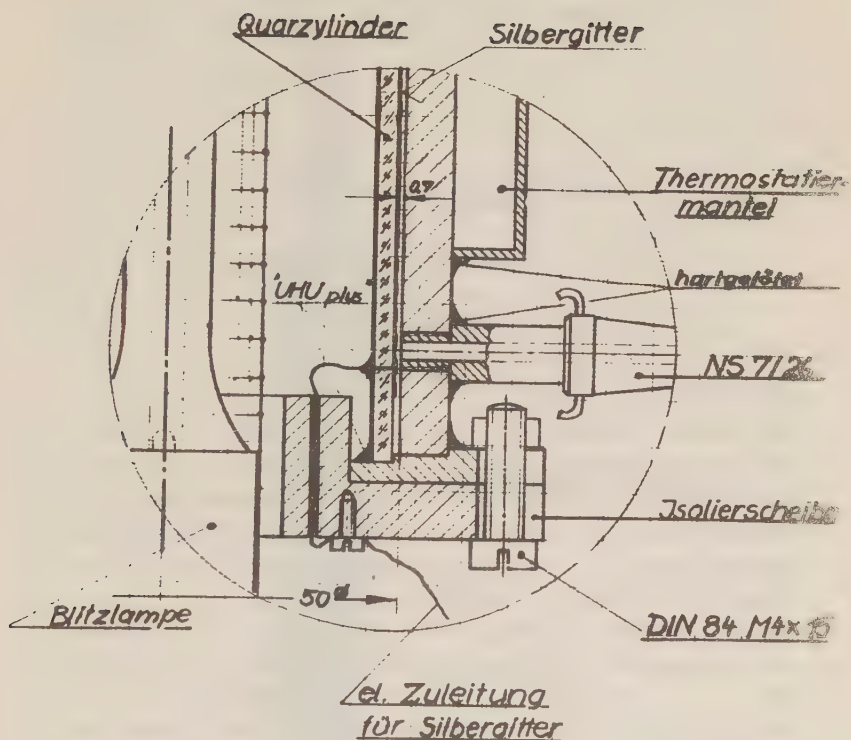


Abb. 5



Einzelheit X

Maßstab 2:1 (der Gesamtansicht)

5.3 Aufbau der Blitzlichtapparatur

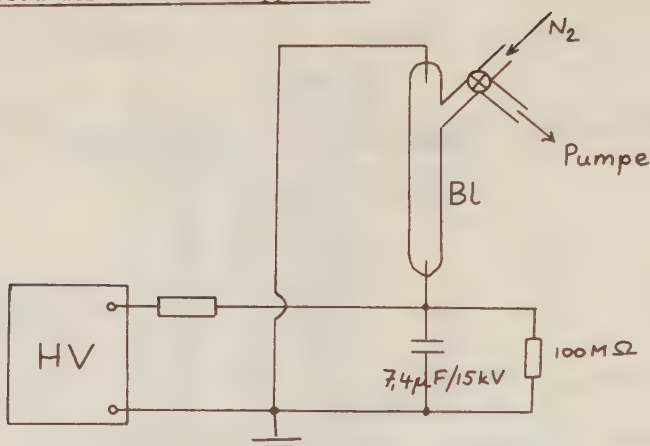


Abb. 7 Bl= Blitzlampe HV= Hochspannungsgerät

Ein Hochspannungskondensator wird von einem Ladegerät über einen Ladewiderstand aufgeladen. Die Blitzröhre ist mit Stickstoff gefüllt. Durch Leerpumpen der Blitzröhre werden bei einem der Kondensatorspannung entsprechenden Druck (5 Torr) der Blitz gezündet und der Kondensator über die Blitzstrecke entladen.

Die Blitzstrecke beträgt 300 mm. Der innere Durchmesser der Blitzröhre ist 5 mm. Zum weiteren Abgleich der in die beiden Zellen einfallenden Lichtintensitäten ist an der Blitzröhre eine verschiebbare, koaxiale Blende angebracht. Die Zu- und Ableitung zu den Blitzelektroden ist koaxial geführt, um Induktionseffekte in der Meßzelle zu vermeiden. (Abb. 8) Die Hochspannungsversorgung erfolgt durch ein nicht stabilisiertes Gerät der Firma "Universal Voltronics", White Plains, N.Y.(20 kV_±, 5 mA).

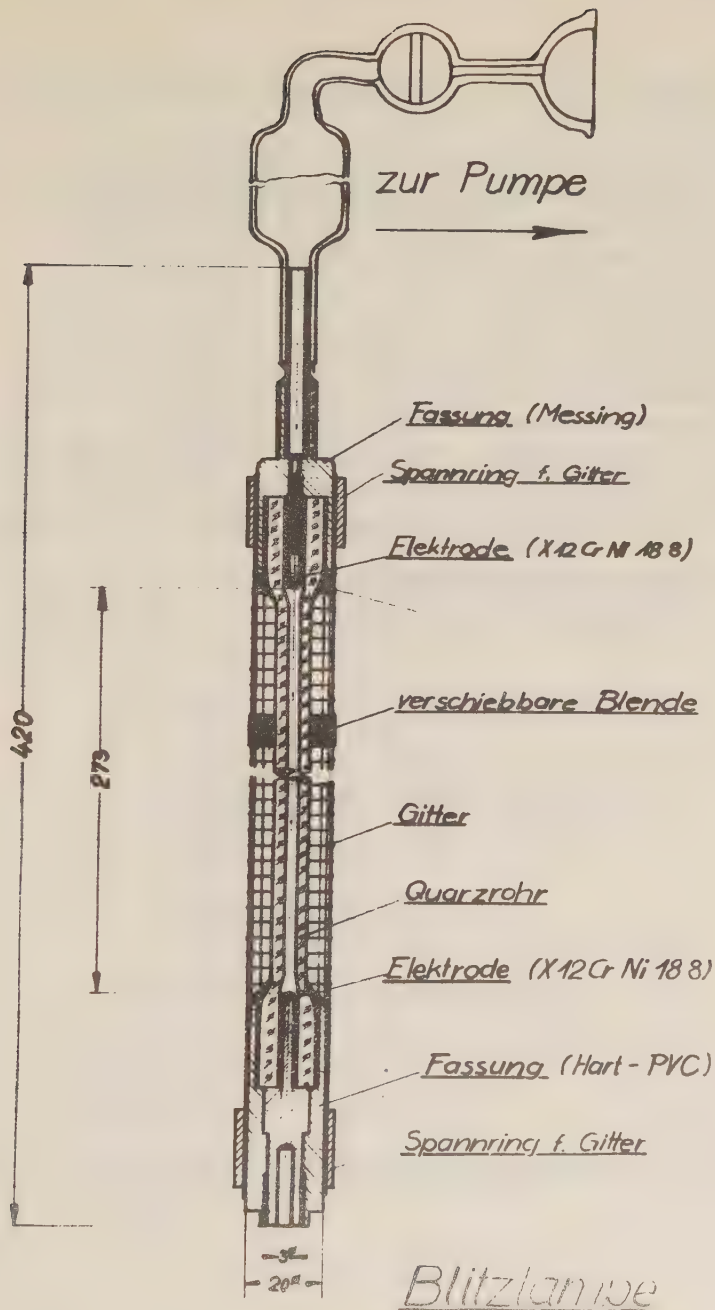


Abb. 8

5.4 Sender

Eine hohe Brückenempfindlichkeit erfordert einen leistungsstarken Sender mit extrem niedrigem Klirrfaktor. Es wurde ein quarzgesteuerter Sender gebaut mit folgenden Eigenschaften:

Frequenz: 300 kHz

Klirrfaktor: $< 1^0/00$

Ausgang an 100Ω : 20 V

Der Sender wurde zusammen mit einem Brückenteil auf vier Einschüben in einem 19"-Gehäuse untergebracht.

Die Ein- und Ausgänge in den Einschüben sind auf den entsprechenden Schaltplänen durch das Voranstellen der römischen Ziffern I und II gekennzeichnet.

5.4.1 Stabilisiertes Netzgerät

5.4.1.1 Einschub A, Netzteil

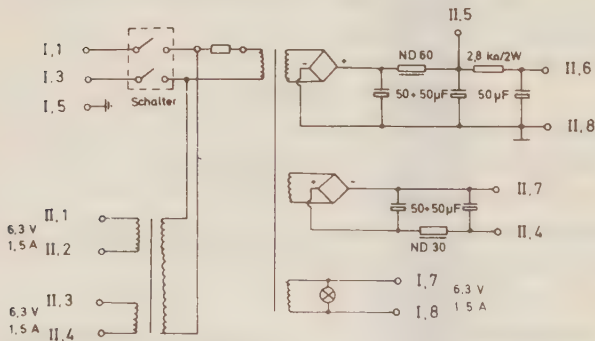


Abb. 9 Schaltbild des Netzteiles

5.4.1.2 Einschub B, Regelteil

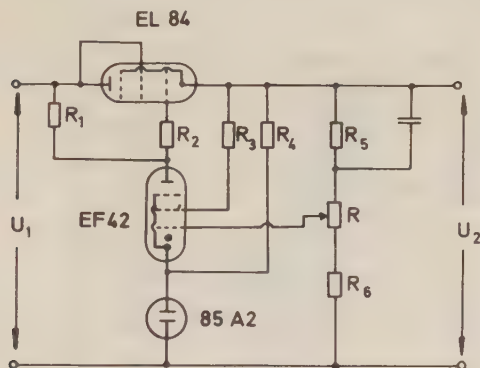


Abb. 10 Schaltbild des Regelteils

Es wurden drei ähnliche Regelteile gebaut für +250 V, + 200 V, -150 V. Die entsprechenden Widerstandswerte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

U_2 :	250V	200V	150V
R_1	220k	220k	220k
R_2	5,6k	5,6k	5,6k
R_3	10k	10k	10k
R_4	33k	22k	15k
R_5	270k	180k	100k
R_6	100k	120k	100k

Tab. 2 Widerstandswerte der Regelteile

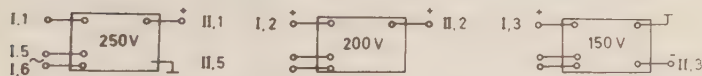


Abb. 11 Anschlußschema der isoliert montierten Regelteile

5.4.2 Quarzoszillator - 300 kHz mit niedrigem Klirrfaktor

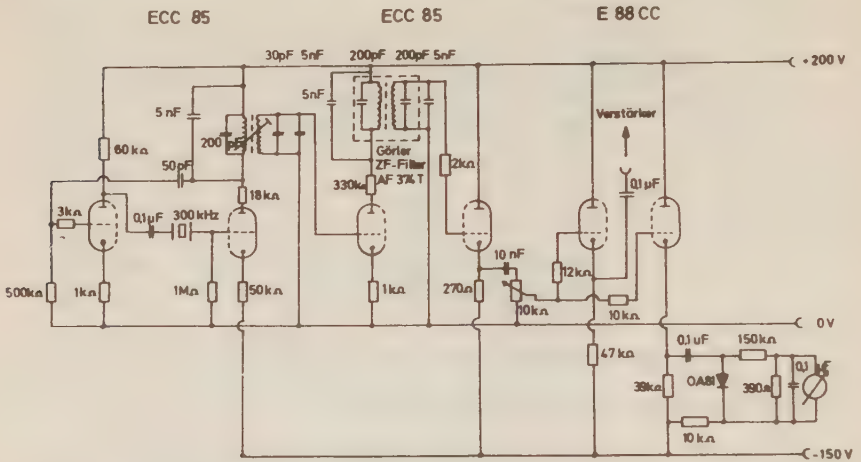


Abb. 12 Quarzoszillator - 300 kHz; Klirrfaktor < 1‰

5.4.3 Breitbandverstärker und Impedanzwandler für Frequenzen bis 300 kHz

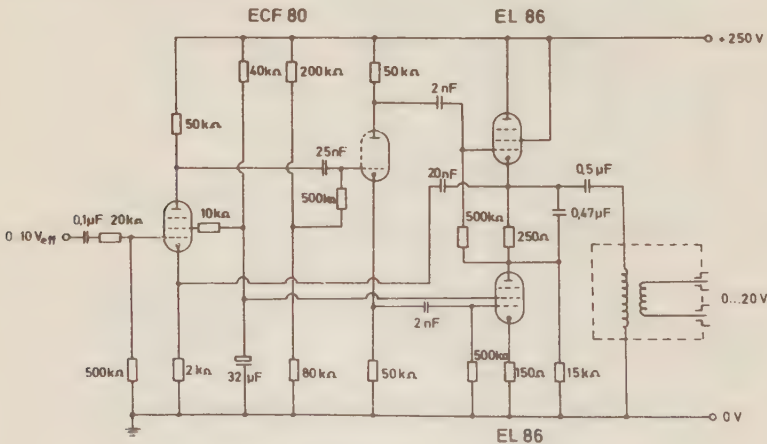
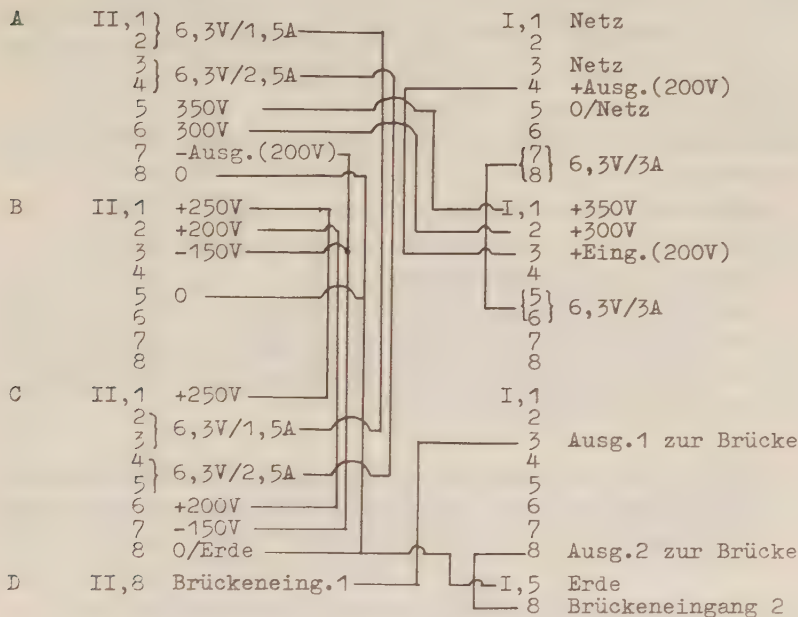


Abb. 13

5.4.2 und 5.4.3 bilden zusammen den Einschub C

5.4.4 Anschlußschema der Einschübe A, B, C, D



Die römischen Ziffern I und II entsprechen den linken und rechten Steckverbindungen der jeweiligen Einschübe.

5.5 Verstärker V_2

Als Nachverstärker werden zwei Schmalbandverstärker vom Typ LV1(VEB Werk für Fernmeldewesen) verwendet.

Gesamtverstärkung: 5000

5.6 Oszillograph

Zur Aufzeichnung dient ein Tektronix Oszillograph vom Typ 535A mit der Einschubeinheit Typ D.

5.7 Eigenschaften der Meßanordnung

Die gesamte Meßanordnung hat folgende Eigenschaften:

relative Meßempfindlichkeit: $\frac{\Delta C}{C} = 4 \cdot 10^{-6}$

Abklingzeit der elektronischen Störung durch einen
10 kV-Blitz auf $40 \mu V$: $\tau \approx 50 \mu s$

Abklingzeit der Temperaturstörung durch einen 10 kV-Blitz
auf $40 \mu V$: $\tau \approx 1 ms$

Verbesserung der Apparatur ist möglich durch

- Herausfiltern der reinen Wärmestrahlung des Blitzlichtes durch Flüssigkeitsfilter
- Erhöhen der Zündspannung des Blitzes
- Größere Empfindlichkeit der Meßbrücke
- ist ohne a) sinnlos, da die bisherigen Störungen kein empfindlicheres Messen erlauben.

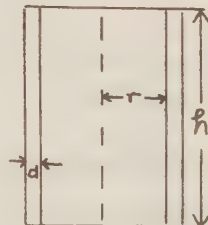
6. Berechnung der Kapazitätsänderung eines Zylinderkondensators infolge einer konzentrischen Lichtanregung seiner Füllsubstanz

6.1 Berechnung der Kapazität eines Plattenkondensators bei örtlich veränderlicher DK.

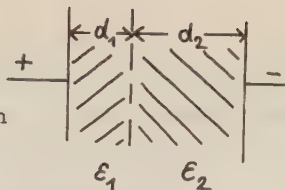
Die Kapazität eines Zylinderkondensators lautet für $d \ll r_1$

$$C = \frac{2\pi r h}{d} = \frac{\text{Fläche}}{\text{Abstand}} DK \quad (30)$$

Sie entspricht also der Kapazität eines Plattenkondensators mit der Fläche $2\pi r h$ und dem Plattenabstand d . Die weiteren Betrachtungen werden deshalb an einem Plattenkondensator angestellt.



Die Kapazität eines Plattenkondensators mit parallel zu den Platten geschichtetem Dielektrikum errechnet sich aus den Gleichungen:



$$Q = C U \quad (31)$$

$$Q = D f \quad (32)$$

$$D = \epsilon F \quad (33)$$

$$U = \sum_i d_i F_i, \quad (34)$$

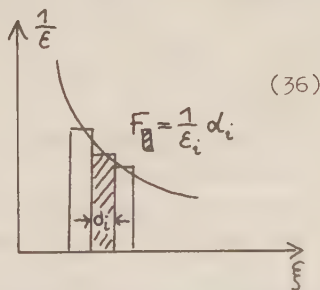
wobei Q die Ladung, U die angelegte Spannung, C die Kapazität, f die Fläche des Kondensators und D und F die Normalkomponenten der dielektrischen Verschiebung und der elektrischen Feldstärke bedeuten, zu

$$\frac{1}{C} = \frac{4\pi}{f} \sum_{i=1}^n \frac{d_i}{\epsilon_i} \quad (35)$$

Beim Übergang zu unendlich fein geschichtetem Dielektrikum erhält man die Gleichung

$$\frac{1}{C} = \frac{4\pi}{f} \int_0^d \frac{d\xi}{\epsilon(\xi)}$$

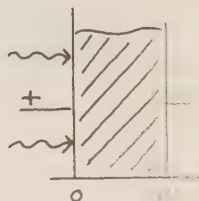
ξ ist die Abstandskoordinate



6.2 Berechnung von $\epsilon(\xi)$ bei Lichtabsorption

Annahmen:

- 1.) Die optischen Dichten von Grund- und Anregungszustand sind gleich
- 2.) Durch die Lichteinstrahlung wird die Nähe des photostationären Gleichgewichtes nicht erreicht
- 3.) Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes



Dann gilt für die **Photonenabsorption**

$dN = -kNd\xi$ und für den Konzentrationsverlauf (37)
der angeregten Moleküle

$$c(\xi) = -\frac{10^3}{f} \varphi \frac{dN}{d\xi} = \frac{10^3}{f} k \varphi N_0 e^{-k\xi} = \frac{10^3}{f} c_0 \varphi N_0 e^{-\eta c_0 \xi} \quad (38)$$

wobei $k = \eta c_0$ und η der natürliche Extinktionskoeffizient, c_0 die Konzentration der unbelichteten Lösung, f die bestrahlte Fläche, φ die Quantenausbeute darstellen.

Die Konzentration der angeregten Moleküle wird in Mol/l ausgedrückt.

In den meisten Fällen wird für die Veränderung der DK ein Ansatz gemäß Gleichung (39) erlaubt sein

$$\varepsilon(\xi) = \varepsilon^0 + \Delta\varepsilon(c(\xi)) \quad \text{mit} \quad (39)$$

$$\Delta\varepsilon(\xi) = A(\Delta\mu, \Delta\alpha, T) x(\xi) \quad (40)$$

ε^0 = DK der unbelichteten Lösung $x(\xi)$ = Molenbruch der angeregten Moleküle an der Stelle

Zusammen mit der Gleichung (39) erhält man

$$\varepsilon(\xi) = \varepsilon^0 + A(\Delta\mu, \Delta\alpha, T) \frac{c(\xi)}{c_{\text{Lösmitte}} + c(\xi)} \quad (41)$$

und da $c(\xi) \ll c_{\text{Lösmitte}}$

$$\varepsilon(\xi) = \varepsilon^0 + A(\Delta\mu, \Delta\alpha, T) \frac{c_0 \eta \cdot \varphi \cdot N_0 \cdot 10^3}{c_{\text{LM}} f} e^{-c_0 \eta \xi} \quad (42)$$

Gleichung (42) stellt die gesuchte Abhängigkeit der DK von der Schichtdicke bei Lichtabsorption dar.

6.3 Berechnung der relativen Kapazitätsänderung bei Lichtanregung

Einsetzen von Gleichung (42) in Gleichung (36) ergibt

$$\frac{1}{C} = \frac{4\pi}{f} \int_0^d \frac{d\xi}{\epsilon^0 + B \cdot \eta \cdot c_0 e^{-c_0 \eta \xi}} \quad (43)$$

mit $B = \frac{A \cdot \varphi \cdot N_0 \cdot 10^3}{c_{LM} \cdot f}$

Gleichung (43) lässt sich geschlossen integrieren und ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{C} &= \frac{4\pi}{f} \left[\frac{\xi}{\epsilon^0} + \frac{1}{\epsilon^0 c_0 \eta} \ln(\epsilon^0 + B \cdot c_0 \eta e^{-c_0 \eta \xi}) \right]_0^d \\ &= \frac{4\pi}{f} \left(\frac{d}{\epsilon^0} + \frac{1}{\epsilon^0 c_0 \eta} \ln \frac{\epsilon^0 + B c_0 \eta e^{-c_0 \eta d}}{\epsilon^0 + B c_0 \eta} \right) \end{aligned} \quad (44)$$

Mit $C^0 = \frac{\epsilon^0 f}{4\pi d}$, der Kapazität vor dem Belichten, und

$\Delta C = C - C^0$ erhält man schließlich

$$\frac{\Delta C}{C^0} = \frac{1}{d \eta c_0} \ln \frac{\epsilon^0 + B c_0 \eta}{\epsilon^0 + B c_0 \eta e^{-c_0 \eta d}} \quad (45)$$

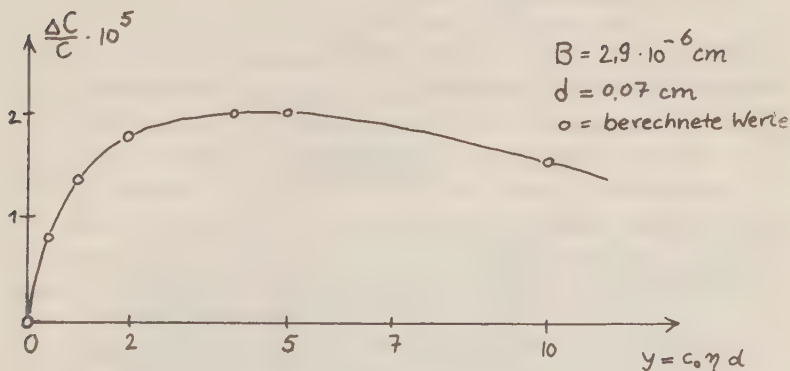


Abb. 14

In Abb. (14) ist $\frac{\Delta C}{C}$ gegen $y = c_0 \eta d$ aufgetragen. Die Kurve besitzt ein schwach ausgebildetes Extremum und geht für $y = 0, \infty$ gegen null.

Wenn $B \ll 1$, kann die Konzentration in einem weiten Bereich frei gewählt werden, ohne große Veränderung der Nachweisempfindlichkeit zu verursachen.

Das Vorzeichen von ΔC wird bestimmt durch B .

Ist $B > 0$, d.h. $\alpha - \alpha^0 + \frac{\mu^2 - \mu^0^2}{3kT} > 0$, so ist auch $\Delta C > 0$.

Analog gilt für $B < 0$, daß auch $\Delta C < 0$.

Zur Durchführung eines Versuches ist es gut, die optimale Konzentration c_0 zu kennen. Diese erhält man durch differenzieren von Gleichung (45) nach $y = c_0 \eta d$ und Nullsetzen. Dies ergibt:

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\Delta C}{C^0} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{1}{y} \ln \frac{K+y}{K+ye^{-y}} \right] = 0 \quad (46)$$

$$\text{mit } K = \frac{\varepsilon^0 d}{B}$$

Gleichung (46) zeigt, unter Annahme, daß $K \gg y \lesssim 1$, außer den Triviallösungen $\frac{1}{y} = 0$, $y = 0$ ein Extremum

$$\text{bei } \quad \text{Min } y = \frac{K+y}{2} \quad \begin{array}{l} \text{Maximum, wenn } B > 0 \\ \text{Minimum, wenn } B < 0 \end{array} \quad (46')$$

Trägt man $\text{Min } y$ und $\frac{K+y}{2}$ gegen y auf, so ergibt der Schnittpunkt der beiden Kurven den gesuchten Wert $y = c_0 \eta d$. Das heißt, aus dem Wert für y läßt sich bei vorgegebener Meßzellendicke und vorgegebener optischer Dichte die optimale Konzentration berechnen.

7. Durchführung der Messung

7.1 Messvorgang

Die Zellgeometrie liefert für ein maximales $\frac{\Delta C}{C}$ eine bestimmte Konzentration der Untersuchungssubstanz. Andererseits müssen die Messungen in einem Konzentrationsbereich ausgeführt werden, in dem nur geringe Dimerisation der untersuchten Lösung vorliegt, da sich im allgemeinen bei der Dimerisation die elektrischen Dipolmomente gegenseitig kompensieren. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, mußte die Konzentration von Fall zu Fall optimal gewählt werden. Vor jeder Messung wurde der Nullabgleich ausgeführt, indem beide Zellen mit der Vergleichssubstanz gefüllt wurden.

Substanzen, die O_2 -frei untersucht werden mußten, wurden in einem mit der Meßzelle luftdicht verbundenen Vorratsgefäß in flüssiger Luft eingefroren und durch Anschluß an ein Pumpsystem unter Drücken von $\sim 10^{-2}$ Torr wieder aufgetaut. Dieser Vorgang wurde 5-6 mal wiederholt. Anschließend wurde die Lösung durch nachgereinigten Stickstoff in die vorher evakuierte Meßzelle gedrückt.

Als Vergleichssubstanzen dienten bei:

O_2 -freiem Diphenylmethylamin (DPMA) - O_2 -haltiges DPMA substituierten Schiff'schen Basen - Benzalanilin

O_2 -freiem Benzazid - O_2 -haltiges Benzazid

Bei DPMA konnte O_2 -haltiges DPMA als Vergleichssubstanz von gleicher optischer Dichte gewählt werden, da der Sauerstoff die Lebensdauer des Zwischenzustandes um einen Faktor 30 heruntersetzt und die Reaktionsabläufe daher gut voneinander zu unterscheiden sind.

Die substituierten Benzalaniline wurden durch unsubstituiertes Benzalanilin kompensiert, da in dem Gebiet starker Absorption sich die optischen Spektren nicht wesentlich unterscheiden.

Bei Benzazid konnte wieder O_2 -haltiges Benzazid verwendet werden, da der Sauerstoff die Kettenreaktion völlig unterdrückt.

Die Brücke wurde vor der Messung kapazitiv vorverstimmt, um einen Nulldurchgang während der Reaktion zu vermeiden. Bei der Verfolgung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskinetik wurde jeweils eine halbe Stunde nach Einstellen der Temperatur gemessen.

7.2 Reinheit der Lösungsmittel

Als Lösungsmittel wurden Cyclohexan und Mischungen aus Cyclohexan, Methanol und Isopropylalkohol verwendet. Benzolfreies, für UV- Spektroskopie geeignetes Cyclohexan der Firma Fluka AG. Buchs SG, wurde über Natrium am Rückfluß gekocht und daraufhin destilliert.

Der Wassergehalt konnte nach der K. Fischer-Methode nicht mehr nachgewiesen werden. Stehenlassen einer 10^{-5} m Benzalanilin-Lösung in Cyclohexan über mehrere Wochen ergab eine 10 %ige Intensitätsabnahme des langwelligen Endes des UV- Spektrums. Dem entspricht eine 10 %ige Zersetzung des Benzalanilins infolge Hydrolyse. Hieraus wurde der Wassergehalt auf $\sim 10^{-6}$ m/l geschätzt.

Methanol und Isopropylalkohol wurden uvasol-rein von der Firma Merck bezogen. Wassergehalt nach K. Fischer $\leq 3 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Durch Destillation über verschiedenen Trocknungsmitteln war der Wassergehalt nicht weiter zu senken.

7.3 Herstellung der Substanzen

Die Schiff'schen Basen wurden in der üblichen Weise durch Kondensation der entsprechend substituierten Aniline mit den betreffenden Benzaldehyden hergestellt. Die Substanzen wurden durch Umkristallisation in Methanol bzw. Cyclohexan gereinigt.

p. a. Diphenylmethylamin wurde von der Firma Fluka bezogen. Es wurde vor den Versuchen jeweils neu destilliert, um das entstandene Carbazol abzutrennen.

Benzamid wurde nach Gattermann-Wieland, Praxis des organischen Chemikers, 1962, S. 138 hergestellt.

7.4 Messung der Quantenergiebigkeit ϕ der verwendeten Blitzlampe

Die Quantenergiebigkeit ϕ der Blitzlampe wurde mittels Na-ferrioxalat nach C.G. Hatchard und C.A. Parker(1956) bestimmt. Die an die Blitzlampe angelegte Hochspannung betrug 8,5 kV. Die Kapazität des Ladekondensators war 7,4 μ F. Die Quantenergiebigkeit unter diesen Bedingungen ist:

$$\phi' = \frac{\text{Photonenzahl}}{\text{Blitz}} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ Einstein}$$

1 Einstein = 1 Mol Photonen der Energie $h\nu$

Die Untersuchung erfaßt Licht im Wellenbereich von 200-400 nm. Nimmt man als Mittelmaß $\lambda = 300$ nm, so entspricht die von der Lampe ausgestrahlte UV-Lichtenergie 24 cal. Die Ladeenergie ist

$$\frac{1}{2} CU^2 = \frac{1}{2} 7,4 \cdot 10^{-6} \cdot 8,5^2 \cdot 10^6 = 260 \text{ cal}$$

d.h. Die UV-Lichtausbeute beträgt 10 % der Ladeenergie. Die Quantenergiebigkeit wird durch das Silbernetz, das den einen Pol des Meßkondensators bildet und eine Lichtdurchlässigkeit von 72 % besitzt, auf

$$\phi = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ Einstein} \quad \text{verringert.}$$

8. Meßergebnisse

8.1 Zusammenhang zwischen $\mu^2 - \mu^{02}$ und dem Meßsignal

Der Zusammenhang zwischen $\mu^2 - \mu^{02}$ und den in die Messungen eingehenden Parametern läßt sich unter folgenden Annahmen

- 1) $|1 - a| \ll 1$
- 2) $B \ll 1$
- 3) $|\alpha - \alpha^0| \ll \frac{\mu^2 - \mu^{02}}{3kT}$
- 4) $\sum_k M_k = M_{LM}$

besonders einfach darstellen.

Unter diesen Voraussetzungen erhält man aus Gleichung (45)

$$B = \frac{\Delta C}{C} \frac{d \epsilon^0}{1 - e^{-c_0 \eta d}} \quad (47)$$

B ist mit A verknüpft nach Gleichung (43)

$$B = \frac{A \varphi N_0 \cdot 10^3}{c_{LM} f} \quad (48)$$

A ist wiederum definiert durch

$$A = \frac{4\pi N_a (\epsilon^0 + 2)^2 \varphi_{LM}}{9M_{LM}} \frac{\mu^2 - \mu^{02}}{3kT} \quad (49)$$

Aus diesen drei Gleichungen erhält man die gesuchte Beziehung zu

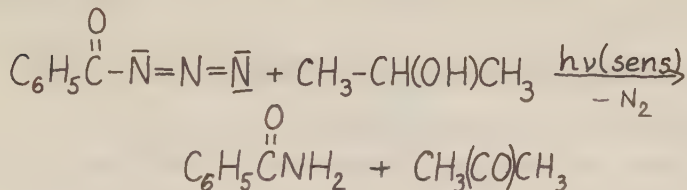
$$\mu^2 - \mu^{02} = 5 \cdot 10^{-40} \frac{\Delta C}{C} \frac{d \epsilon^0 f \cdot T}{N_0 (\epsilon^0 + 2)^2 (1 - e^{-c_0 \eta d})} \quad (50)$$

In dieser Gleichung stellt $\frac{\Delta C}{C}$ den gemessenen kapazitiven Ausschlag dar, der aber wiederum nach Gleichung (45) von $c_0, \eta, d, \epsilon^0, B$ abhängig ist.

8.2 Sensibilisierte Photolyse von Benzazid in Isopropylalkohol

Bei der durch Benzophenon sensibilisierten Photolyse von Benzazid in Isopropylalkohol entstehen nach L. Horner

und G. Bauer(1966) in quantitativer Ausbeute Benzamid und Aceton.



Als Reaktionsmechanismus wird in dieser Arbeit eine Kettenreaktion zur Diskussion gestellt. Die Quantenausbeute beträgt bis zu 500. Die Reaktion wird durch Sauerstoff inhibiert.

Es wurde nach L. Horner(1965) eine optimal sensibilisierte 10^{-4} mol Lösung hergestellt. Die entgaste Lösung zeigte in einer Blitzlichtapparatur nach Porter (Beschreibung der Apparatur durch Staudinger, 1967) eine Reaktionszeit $< 0,5$ ms. In vorliegender Apparatur konnte in Übereinstimmung mit Messungen an der Blitzlichtapparatur nur das sprunghafte Ansteigen der Verstimmung, welche einem sprunghaften Fortschreiten der Reaktion entspricht, festgestellt werden. Vor und nach den Messungen wurde jeweils auf einem Zeiss-Spektralphotometer RPQ 20A das Spektrum aufgenommen. Der Reaktionsablauf konnte an Hand des Benzamidspektrums(1951) * nachgewiesen werden. Die Reaktion wurde nicht weiter verfolgt, da ihre Zeitkonstante im Bereich der Temperaturrelaxationszeit der Apparatur lag.

8.3 Cis-trans-Isomerisierung von p-Cl-Benzal-pCl-Anilin in Cyclohexan

Die in den Abschnitten 3 und 6.1 gewonnenen Beziehungen erlauben zusammen mit der in 7.4 gemessenen Quantenergiebigkeit ϕ eine quantitative Abschätzung der kapazitiven Verstimmung infolge der cis-trans-Umlagerung von pCl-Benzal-pCl-Anilin.

* K. Miescher

Die Quantenergiebigkeit ϕ entspricht bei der gegebenen Zellgeometrie einer Photonenzahl pro Blitz und Zelloberfläche von

$$N_o = \phi \frac{\text{Zellenlänge}}{\text{Elektrodenabstand der Blitzlampe}} = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ Einstein}$$

Die restlichen Versuchsdaten sind:

natürlicher Extinktionskoeffizient $\eta = 3,7 \cdot 10^4 \text{ l/mol cm}$

Zelloberfläche $f = 144 \text{ cm}^2$

Zylinderabstand $d = 0,07 \text{ cm}$

DK des Lösungsmittels $\epsilon^o = 2$

Die Konstante $A = 10$ (siehe Gleichungen (5), (40), (41))

Konzentration des Lösungsmittels $c_{LM} = 9,3 \text{ mol/l}$

Quantenausbeute $\varphi = 0,3$

Mit diesen Werten errechnen sich die Konstanten B und K zu:

$$B = \frac{A \varphi N_o \cdot 10^3}{c_{LM} f} = \frac{10 \cdot 5,6 \cdot 10^{-7} \cdot 0,3 \cdot 10^3}{9,3 \cdot 144} = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$$

$$K = \frac{\epsilon^o d}{B} = 11,5 \cdot 10^4$$

Aus der Bedingungsgleichung für die maximale Verstimmung

$$\gamma_{\text{in } y} = \frac{K+y}{2} \text{ mit } y = c_o \eta d \text{ errechnet sich} \quad (46')$$

die optimale Konzentration für $y = 10,5$ zu $c_o = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Die kapazitive Verstimmung beträgt nach Gleichung (45)

$$\left(\frac{\Delta C}{C}\right)_{\text{max}} = \frac{1}{0,07 \cdot 3,7 \cdot 10^4 \cdot 9 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{2+1,2 \cdot 10^{-6} \cdot 3,7 \cdot 9 \cdot 10}{2+1,2 \cdot 10^{-6} \cdot 3,7 \cdot 9 \cdot 10 \cdot e^{-0,07 \cdot 3,7 \cdot 9 \cdot 10}}$$

$$\left(\frac{\Delta C}{C}\right)_{\text{max}} = 8,6 \cdot 10^{-6}$$

Für die Konzentrationen $c_{o1} = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $c_{o2} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ erhält man

$$\left(\frac{\Delta C}{C}\right)_{c_{o1}} = 7,7 \cdot 10^{-6} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\Delta C}{C}\right)_{c_{o2}} = 5,6 \cdot 10^{-6}$$

Bei einer angelegten Brückenspannung von 20 Volt erhält man schließlich für den Spannungsausschlag

$$\Delta U = \frac{1}{2} \frac{\Delta C}{C} U \quad \text{die Werte}$$

$$\Delta U_{\text{max}} = 0,09 \text{ mV}$$

$$\Delta U_{c_{o1}} = 0,08 \text{ mV}$$

$$\Delta U_{c_{o2}} = 0,06 \text{ mV}$$

Die Messungen verliefen negativ. Als Gründe hierfür kommen in Betracht:

1.) Der Stoff lag bei den angegebenen Konzentrationen sowohl in cis- als auch in trans-Form dimer vor. (Ingold, 1922) Um dies auszuschließen wurden die Versuche in einem stärker polaren Lösungsmittel wiederholt, bei dem die Dimerisation im allgemeinen zurückgedrängt wird. Als Lösungsmittel wurde eine Mischung von Cyclohexan, Isopropylalkohol und Methanol im Verhältnis von 43:5:2 Volumenanteile (CJM-Lösungsmittel) verwendet. Die Messungen verliefen ebenfalls negativ.

2.) Die Quantenausbeute φ war beträchtlich kleiner als 0,2.

3.) Es ist möglich, daß bei 25°C das Konzentrationsverhältnis cis/trans im thermischen Gleichgewicht sich nicht genügend stark unterscheidet vom $c_{\text{cis}}/c_{\text{trans}}$ -Verhältnis im photostationären Gleichgewicht. In diesem Falle würde die Belichtung der Lösung nur noch geringe Konzentrationsveränderungen bewirken und folglich keine messbaren DK-Veränderungen hervorrufen.

Zur Begründung dieser Möglichkeit sei folgendes angeführt:

R.B. Williams(1942) bestimmte die Reaktionsenthalpie der cis-trans-Isomerisierung von Stilben zu 5,7 kcal.

Berechnungen und Messungen von Minkin(1967) an Schiff'schen Basen ergaben, daß die beiden Benzolringe der Benzalaniline in der trans-Form nicht koplanar zu einander liegen wie bei den Stilbenen, sondern daß ihre Ebenen einen Winkel von 60° bilden.

Nimmt man nun an, daß die Reaktionsenthalpie gegeben ist durch die Änderung der Resonanzenergie bei der cis-trans-Isomerisierung, so muß man bei den Benzalanilinen viel kleinere Reaktionsenthalpien erwarten als bei den Stilbenen.

Es sei allerdings darauf hingewiesen, daß Substituenteneinflüsse schon große Änderungen im thermischen Gleichgewicht der Isomere verursachen können, wie nachfolgende Tabelle zeigt.

Setzt man nämlich $\frac{c_{cis}}{c_{trans}} = e^{-\frac{H}{RT}}$, so erhält man

für $T = 300^{\circ}K$ und $R = 2 \text{ cal}$

H(kcal)	0,5	1,0	1,5
$\frac{c_{cis}}{c_{trans}}$	0,44	0,19	0,08

Die Substitution an Stilbenen liefert aber gerade derartige photostationäre Gleichgewichte, wie Schulte-Frohlinde (1962) gezeigt hat.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß Punkt 1) als widerlegt betrachtet werden darf. Die Entscheidung zwischen Punkt 2) und 3) kann mit den vorliegenden Meßergebnissen nicht getroffen werden.

8.4 Cis-trans-Isomerisierung von pOH Benzal-p-NH₂-Anilin

Die Substanz löste sich schlecht in Cyclohexan. Es wurde eine $4 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung in CJM hergestellt. Untersuchungen an der Blitzlichtapparatur so wie an der DK-Apparatur zeigten übereinstimmende Resultate.

Es wurden 2 Relaxationszeiten gefunden.

$$\tau_1 = 900 \text{ ms} \quad \tau_2 = 120 \text{ ms}$$

Die Messung der Temperaturabhängigkeit ergab für die Aktivierungsenergie der langsameren Reaktion den Wert

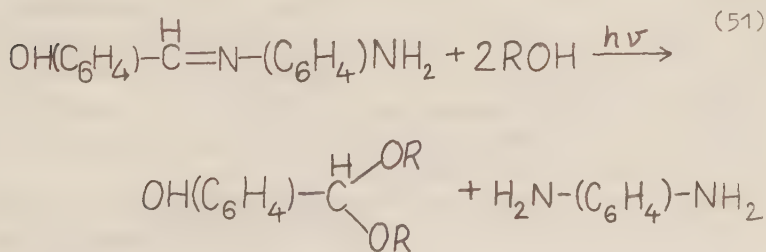
$$E_A = 12,7 \text{ kcal}$$

Dieser Wert paßt gut zu den von Staudinger(1967) bei anderen Schiff'schen Basen gefundenen Aktivierungsenergieen für die cis-trans-Isomerisierung.

τ_2 zeigte praktisch keine Temperaturabhängigkeit.

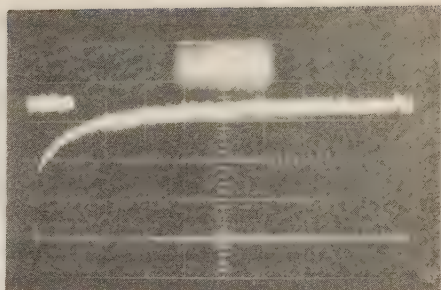
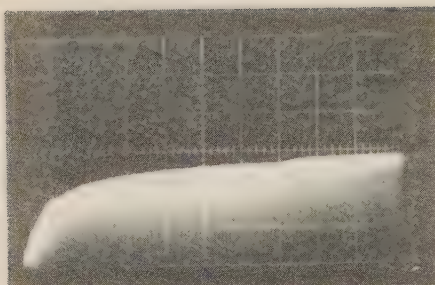
Mausser und Heitzer(1966) zeigten, daß Benzaldehyde in Methanol durch eine photochemische Reaktion in Vollacetale umgewandelt werden.

Eine entsprechende Reaktion kann für die der Relaxationszeit τ_2 entsprechenden Umsetzung nach folgender Gleichung formuliert werden



Dies entspricht einer Vollacetalisierung der Schiff'schen Basen in Methanol.

Abbildung 15 zeigt zwei Aufnahmen desselben Reaktionsablaufes aufgenommen an der Blitzlichtapparatur und an der DK-Apparatur.



DK-Apparatur: Vertikalablenkung $10 \mu\text{V}/\text{cm}$; Horizontalabl. $200 \text{ ms}/\text{cm}$; $4 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ pOH-Benzal- $\text{pNH}_2\text{Anilin}$

Blitzlichtapparat: Vertikalabl. $1 \text{ mV}/\text{cm}$ bei 12 V Gesamtausschlag; Horizontalabl. $200 \text{ ms}/\text{cm}$; 5 mm Küvette; $415 \text{ m}\mu$; $4 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ pOH-Benzal- $\text{pNH}_2\text{Anilin}$

Abb. 15

Abb. 16 zeigt die Auswertung dieser Reaktion auf halb logarithmischem Papier. Die zwei Prozesse sind gut zu trennen.

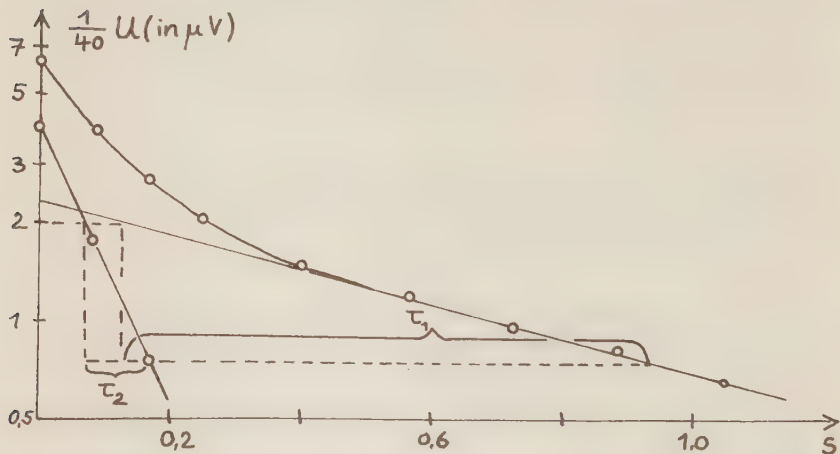


Abb. 16 Der Mittelwert über mehrere Aufnahmen ergab für die cis-trans-Isomerisierung einen Spannungsausschlag von $\Delta U = 0,08 \text{ mV}$

8.41 Vergleich der berechneten und gemessenen elektrischen Dipolmomentänderung bei pOH-Benzal-pNH₂-Anilin

Zur Berechnung des elektrischen Dipolmomentes von pOH-Benzal-pNH₂-Anilin werden folgende Annahmen gemacht:

- 1.) Polarisierbarkeitsänderung $\Delta\alpha = 0$ (Vergleiche Messungen von Auers)
- 2.) Quantenausbeute $\varphi = 0,3$
Die Quantenausbeute von cis-trans-Isomerisierungen sind bisher nicht meßbar, da es nicht gelingt, die einzelnen Komponenten zu isolieren. Es wurde deshalb ein Mittelwert (von 0,2 - 0,7 bzw. 0,2 - 0,3) über die bei substituierten Stilbenen und Azobenzol gefundenen Quantenausbeuten genommen.
- 3.) Das Dipolmoment von poxy-Benzal-pamino-Anilin in trans-Konfiguration, welches noch nicht gemessen wurde, liegt zwischen dem Dipolmoment von Benzalanilin ($\mu = 1,57$ D) und dem des pNitro-Benzal-pNitro-Anilins ($\mu = 3,6$ D). $\Rightarrow \mu = 2,5$ D
- 4.) Das thermische Gleichgewicht liegt ganz auf der Seite von trans-pOH-Benzal-pNH₂-Anilin.

Zur Berechnung werden folgende Meßdaten verwendet:

Meßtemperatur $T = 300^\circ \text{K}$

DK des Lösungsmittels $\epsilon^0 = 2$, $c_{\text{LM}} = 9,3 \text{ mol}$

Konzentration der Lösung $c_0 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

mittlerer, natürlicher Extinktionskoeffizient $\eta = 5 \cdot 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$

Photonen pro Blitz und Zellenoberfläche $N_0 = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$

Zellenoberfläche $f = 144 \text{ cm}^2$

angelegte Brückenspannung $U = 20 \text{ Volt}$

Spannungsausschlag $\Delta U = 8 \cdot 10^{-5} \text{ Volt}$

Einsetzen dieser Meßdaten in Gleichung (49) ergibt

$$\mu_{\text{cis}}^2 - \mu_{\text{trans}}^2 = 11,8 \text{ D}^2 \quad \text{und hieraus}$$

$$\mu_{\text{cis}} = 4,3 \text{ D} \quad .$$

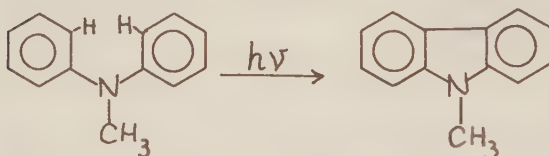
Die elektrische Dipolmomentänderung beim trans $\rightarrow$ cis-Übergang von pOH-Benzal-pNH₂-Anilin beträgt somit

$$\Delta\mu = \mu_{\text{cis}} - \mu_{\text{trans}} = 1,8 (\pm 0,4) \text{ D}$$

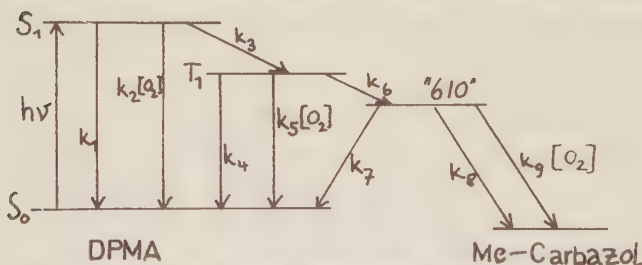
Die Fehlerbreite errechnet sich durch Einsetzen der Werte von Benzalanilin und pNO₂-Benzal-pNO₂-Anilin für das elektrische Dipolmoment der trans-Konfiguration.

8.5 Photochemische Umsetzung von N-Methyl-Diphenylamin (DPMA) in N-Methyl-Carbazol

Die Brutto-Gleichung für diese Umsetzung lautet:



Blitzlichtuntersuchungen (Grellmann, 1964) haben gezeigt, daß dieser Reaktion folgendes Schema unterlegt werden darf:



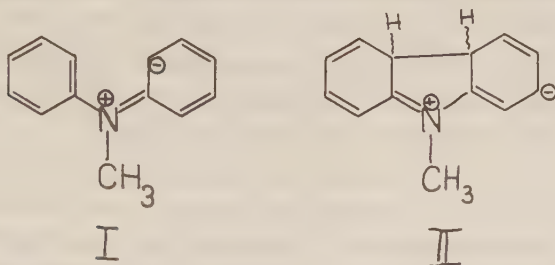
Die Anregung des MDPA führt über den Singulettzustand S_1 strahlungslos zum tiefsten Triplettzustand T_1 . T_1 kann entweder strahlungslos übergehen in einen Zwischenzustand, der durch das Absorptionsmaximum bei 610 m μ charakterisiert wird, oder bei Anwesenheit von Sauerstoff unter Phosphoreszenz in den Grundzustand S_0 .

Der Zwischenzustand geht schließlich durch Sauerstoff begünstigt in Methyl-Carbazol über.

Die Lebensdauer des "610"-Zustandes beträgt bei Zimmertemperatur und unter Ausschluß von Sauerstoff 16 ms.

Bei Anwesenheit von Sauerstoff sinkt die Lebensdauer auf 0,5 ms.

Für die Elektronenkonfiguration des "610"-Zwischenzustandes nehmen die Verfasser folgende zwei Möglichkeiten an:



I entspricht einer angeregten, durch Franck-Condon-Effekte stabilisierten ionogenen Grenzform. Dieser angeregte polare Zustand geht durch einen nukleophilen Angriff unter Ringschlußbildung über in das intermediäre Dihydrocarbazol II. Es konnte jedoch nicht entschieden werden, welcher der beiden Zustände dem "610"-Zwischenzustand entspricht. Nimmt man für den Zwischenzustand I eine reine Zwitterionenstruktur an, so erhält man das maximal zu erwartende elektrische Dipolmoment

$$\mu_{I, \max} = e \cdot l = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ ESE } 2 \text{ \AA} = 9,6 \text{ D}$$

Der Zwischenzustand II hat aus Symmetriegründen kein elektrisches Dipolmoment.

Die Quantenausbeute der Carbazolbildung ist stark abhängig von der Sauerstoffkonzentration in der Lösung. Die maximale Quantenausbeute der Carbazolbildung beträgt $\varphi_{\max} = 0,3$. Da die Anwesenheit von Sauerstoff die Bildung von "610" verhindert und gleichzeitig seine Zersetzung fördert,

erhält man eine maximale Bildung des Zwischenzustandes "610" in sauerstofffreier Lösung.

Es wurden Messungen an der DK-Apparatur vorgenommen, um den Zwischenzustand I oder II nachzuweisen.

Zur Ausführung der Messungen wurden die Meßzelle mit entgastem DPMA, die Kompensationszelle mit O₂-haltigem DPMA gefüllt. Der Reaktionsablauf konnte durch Spektrenaufnahmen vor und nach den Messungen nachgewiesen werden.

Um Assoziation von DPMA bei Konzentrationen $\geq 10^{-4}$ mol/l auszuschließen, wurden die Messungen in einer CJM-Lösung wiederholt. Die Messungen verliefen negativ.

Die Polarisierbarkeitsänderung $\Delta\alpha$ verläuft gleichsinnig mit einer möglichen Dipolmomentänderung $\Delta\mu$, da nach Abschnitt 4.1 für einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang $\Delta\alpha > 0$ ist. Somit fällt eine Kompensation von $\Delta\mu$ durch ein gegenläufiges $\Delta\alpha$ aus.

Zur Abschätzung des Effektes ist vor allem die Kenntnis von φ wichtig. Der Sauerstoff konnte durch Entgasen der Lösung eliminiert werden, wie Kontrollmessungen an der Blitzlichtapparatur zeigten. Daher wurde für φ der Wert 0,3 angenommen.

Weiterhin wurden folgende Daten verwendet:

$$\mu_{\text{DPMA}} = 1,55 \text{ D (Lutzki, 1961)}$$

$$\eta = 2 \cdot 10^4 \text{ l/mol cm}$$

$$\Delta\alpha = 0$$

$$\varphi = 0,3$$

Lösungsmittel: Cyclohexan

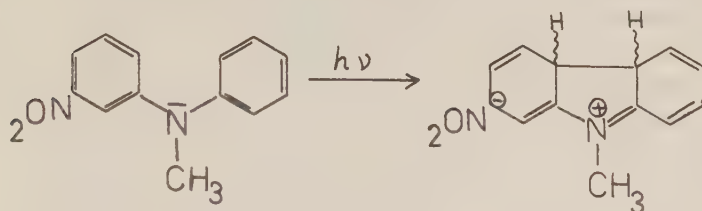
$$c_{\text{DPMA}} = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Die restlichen Daten wie unter 8.4.1

Setzt man in Gleichung (49) für $\frac{\Delta C}{C}$ die Nachweisgrenze $4 \cdot 10^{-6}$ ein, so erhält man für das elektrische Dipolmoment des Zwischenzustandes die Ungleichung

$$0 \leq \mu_{"610"} \leq 1,85 \text{ D} \quad \text{und} \quad 0 \leq \Delta\mu \leq 0,3 \text{ D}$$

Das Fehlen einer Dipolmomentveränderung weist darauf hin, daß der "610"-Zustand wahrscheinlich der Resonanzform II entspricht. Ein Beweis hierfür könnte die photochemische Umsetzung von m-Nitro-N-Methyl-Diphenylamin sein.



Hier wird sich die elektrische Ladung bevorzugt in den nitrierten Benzolring verschieben und damit die Symmetrie aufheben.

Hinzu kommt ein mesomeres Moment von ~ 1 D, dadurch, daß die Nitro-Gruppe durch den Ringschluß aus der meta- in die para- Stellung übergeht.

Leider erwies sich die Herstellung des noch nicht beschriebenen m-Nitro-N-Methyl-Diphenylamins mit den bisher verwendeten Methoden als nicht möglich.

9. Zusammenfassung

Der theoretische Teil der Arbeit enthält

1. eine Anwendung der Debye-Gleichung für die Molekularpolarisation auf photochemisch angeregte Zustände
2. eine Berechnung der Kapazitätsveränderung eines Zylinderkondensators infolge einer konzentrischen Lichtanregung seines Dielektrikums
3. eine Berechnung der Polarisierbarkeit langkettiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe in angeregten π -Zuständen mit Hilfe des Modells des freien Elektronengases, die eine qualitative Abschätzung der Polarisierungsänderung bei Lichtanregung beliebiger π -Elektronensysteme erlaubt.

Zur experimentellen Untersuchung photochemisch erzeugter Zwischenzustände im Zeitbereich von 1 ms bis 1 s wurde eine schnellregistrierende DK-Meßbrücke aufgebaut.

Die relative Meßempfindlichkeit der Apparatur beträgt $\Delta C/C = 4 \cdot 10^{-6}$. Mit dieser Apparatur konnte die Dipolmomentänderung bei der cis-trans-Isomerisierung von pOH-Benzal-pNH₂-Anilin zu 1,8($\pm$ 0,4) D bestimmt werden. Die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit stimmt mit der Blitzlichtphotolyse überein.

Untersuchungen an Diphenylmethylamin zeigten ein negatives Ergebnis. Dadurch konnte die Entscheidung zwischen zwei vorgeschlagenen Strukturen für einen auftretenden Zwischenzustand zugunsten des unpolaren Zustandes getroffen werden.

Literaturverzeichnis

- M.I. Aroney: Australien J.Chem. 18 (3), 253, (1965)
K.v. Auwers: Lieb. Ann. d. Ch. 499 (1932) 123
H.C. Bolton: Trans. Far. Soc. 50, 1265, (1954)
L.L. Boyle, A.D. Buckingham, R.L. Disch, D.A. Dunmur: J.Chem. Phys. 45, 1318, 1966
C.M. Burrell, T.G. Majury, H.W. Melville: Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 205, 309, 323, 496 (1951)
H.D. Cohen: J.Chem. Phys. 45, 10, (1966)
C.A. Coulson, N.V. Cohan, J.B. Jamieson: Trans. Far. Soc. 53, 582, (1957)
J. Czekalla, W. Liptay: Z. Naturforsch. 15a, 1072, (1960)
P.L. Davies: Trans. Far. Soc. 48 (1952) 789
K.G. Denbigh: Trans Far. Soc. 36, 936 (1940)
Electronic Measurements Vol I. Polytechnic press of the polytechnic institute of Brooklyn, 1960, (4-11)
F. Feichtmayer, F. Würstlin: Festschrift Carl Wurster 1960
K.H. Grellmann, H. Linschitz: J. am. Chem. Soc. 86, 303, (1964)
C.G. Hatchard, C.A. Parker Proc. Roy. Soc. (London) A 235, 518, (1956)
W. Heisenberg: Z. Phys. 26, 196, (1924)
W. Heisenberg, M. Born: Z. Phys. 23, 388 (1924)
L. Horner: Chem. Ber. 98, 2631
L. Horner, G. Bauer: Tetrahedron letters No 30 3573, (1966)
K. Ingold, H.A. Piggott: J. Chem. Soc. 121, 2793, (1922)
H.J. Kolker: J. Chem. Phys. 43(3), 1027, (1965)
H. Kornfeld: Z. Phys. 26, 205, (1924)
H. Kuhn: Helv. Chim. acta 32, 2247, (1949)
H. Labhart: Tetrahedron, 19. Supl. 2, 223, (1963)
H. Labhart: Helv. Chim. acta 44, 447, (1961)
E. Lippert: Z. El. Chem. 61, 922 (1957)
W. Liptay: Z. Naturforsch. 20a, 272, (1965)
E.R. Lippincott, G. Nagarajan, J.M. Stutman: J. Phys. Chem. 70, 78, (1966)

F. London: Trans.Far.Soc 33, 8,(1937)

A.Je. Lutzki, W.N. Konelskaja: J.Physik.Chem.(UDSSR), 35, 1938(1961)

F. Matossi: Z.Phys. 40, 1,(1927)

F. Matossi: Z.Naturforsch. 18a, 61,(1953)

H. Mauser, H. Heitzer: Z.Naturforsch. 21b, 109,(1966)

K. Miescher, A. Marxer, E. Urech: Helv.Chim. acta 34, 1395,(1942)

V.J. Minkin, Ya.A. Zhdavow, E.A. Medyantseva, Yu.A. Ostron-
mov: Tetrah. 23, 3651,(1967)

Ch.K. Møller: J.Chem.Phys. 20, 203,(1952)

D. Schulte-Frohlinde, H.Blume, H. Güsten: J.Phys.Chem. 66, 2486,(1962)

B. Staudinger: Diplomarbeit 1967

R. B. Williams: J. am.Chem.Soc. 64, 1395,(1942)

Verzeichnis der verwendeten Symbole

A	Konstante
A_1	"
A_2	"
B	"
C^0	Kapazität im Grundzustand
C	" " angeregten Zustand
ΔC	$C - C^0$
D	diel. Verschiebung
E_A	Aktivierungsenergie
E_{Dipol}	Energie eines el. Dipols im el. Feld
E_{ges}	Gesamtenergie
E_k	Energieeigenwert
$E_{\text{Pol.}}$	Polarisierbarkeitsenergie
ϵ	Energieeigenwert des gestörten Hamiltonoperators
F	el. Feldstärke
H	ungestörter Hamiltonoperator
$\mathcal{H}$	gestörter Hamiltonoperator
ΔH	Reaktionsenthalpie
K	$\frac{\epsilon^0_d}{B}$
L	Länge des Potentialtopfes
M_k^0	Molekulargewicht
N_0	Zahl der auf die Zelloberfläche auftreffenden Photonen pro Blitz
N_a	Avogadrozahl
P^0	Gesamtpolarisation im Grundzustand
P_k	Polarisation der Komponente k im anger. Zustand
ΔP	Änderung der Gesamtpolarisation
Q	el. Ladung
R	Gaskonstante
T	abs. Temperatur
U	Spannung
V	Potential
W	Erwartungswert
X_{ij}	$\langle \Psi_i, r \Psi_j \rangle$

z_1	Ionenladung
$\mathcal{Z}$	Komplexer Widerstand
a_1	φ/φ^0 ; a_0 = Bohr'scher Radius
b	Abstand zweier konjugierter aliphatischer Kohlenstoffe
b_1	Konstante
c^0	Konzentration der Lösung im Grundzustand
c	" " " " anger. Zustand
c_{LM}^0	Konzentration des Lösungsmittels
d	Abstand der Zylinder im Zylinderkondensator
e	Elementarladung
f	Bestrahlte Zelloberfläche
h	Höhe des Zylinderkondensators, Planck'sches Wirkungsquantum
i, j	laufende Indizes
k	ηc^0 Boltzmannkonstante
m	Hauptquantenzahl des höchsten, besetzten Energieniveaus beim freien Elektronengasmodell
n	Teilchenzahl/cm ³
p	induziertes el. Dipolmoment
r	innermolekularer Abstand Radius des Zylinderkondensators
s	$s - \frac{L}{2} = z$ } Abstandskoordinate des freien Elektrons
$s - \frac{L}{2} = z$	
t	Zeit
x_j^0	Molenbruch der Komponente j im Grundzustand
x_i	" " " i im anger. Zustand
y	$c_0 \eta^d$
Φ	Quantenenergiebigkeit.
Ψ	Welleneigenfunktion
α^0	Polarisierbarkeit im Grundzustand
α	" " anger. Zustand
ϵ_0	Influenzkonstante
ϵ^0	DK der Lösung im Grundzustand
ϵ	" " " im anger. Zustand

η	natürlicher, mittlerer Extinktionskoeffizient
λ	Parameter
μ^0	el. Dipolmoment im Grundzustand
μ	" " " anger. Zustand
ρ	Dichte der Lösung
τ	Relaxationszeit
φ	Quantenausbeute
ξ	Abstandskoordinate

Lebenslauf

Am 13. Dezember 1936 wurde ich, Clemens Dietrich, als Sohn des Dr.med. Bernhard Dietrich und seiner Frau Hedda in Singen a/Htw geboren.

Bis zum Beginn meines Studiums in Karlsruhe lebte ich in Singen, wo ich von 1943 an die Volksschule besuchte. Von 1946 bis 1955 besuchte ich das Realgymnasium in Singen. Nach der Reifeprüfung und einem halben Jahr Praktikantentätigkeit in einer Fabrik begann ich das Studium der Physik an der Technischen Hochschule in Karlsruhe. Im Mai 1958 unterzog ich mich dem Vordiplom und im Sommersemester 1962 der Diplom-Hauptprüfung für Physiker. Meine Diplomarbeit mit dem Thema "Normalkoordinaten-Behandlung der Molekülschwingungen und Berechnung der Kraftkonstanten eines Moleküls der Punktgruppe C_{2v} vom Typ YZX_4 " führte ich am Institut für physikalische Chemie der T.H. Karlsruhe unter Leitung von Dozent Dr. W. Zeil durch. Ein Auszug dieser Arbeit wurde unter dem Titel "Vereinfachte Normalkoordinatenanalyse der Schwingungen eines Moleküls vom Typ $SnCl_4 \cdot 1Donator (X_4YZ; \text{Symmetrie } C_{2v})$ " in der Zeitschrift für physikalische Chemie, Neue Folge veröffentlicht.

Nach einem längeren Auslandsaufenthalt bin ich seit Mai 1963 als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für physikalische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg angestellt.

Offsetdruck - Fotodruck

Josef Hogl

8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz.) Tel. 22990

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990